

MODIFICACIONES PRODUCIDAS POR TRATAMIENTO TERMICO EN LAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LOS SILICATOS DE LA SERIE ISOMORFA MONTMORILLONITA-BEIDELLITA (I)

por

F. GONZALEZ GARCIA y S. GONZALEZ GARCIA

INTRODUCCIÓN

Los silicatos de la serie isomorfa montmorillonita-beidellita forman un grupo dentro de los llamados minerales de la arcilla.

Su estructura, según Hofmann, Endell y Wilm (1) es análoga a la de la pirofilita y presenta el tipo de red de capas que se indica en la figura núm. 1.

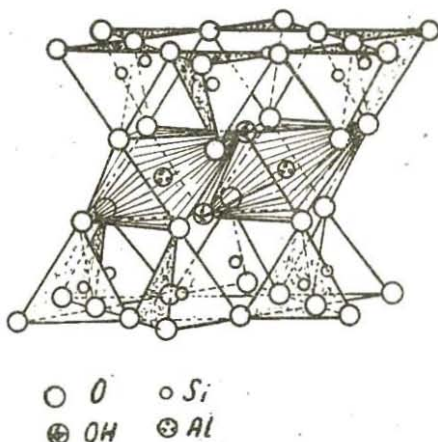


FIG. 1.

Esquema de red de capas para los silicatos del grupo de la montmorillonita.

Este esquema estructural ha sido modificado por Marshall y Hendricks (2) y por Hendricks (3), teniendo en cuenta las pro-

propiedades de la montmorillonita, de modo que los reemplazamientos isomorfos, de Si^{4+} por Al^{3+} en coordinación tetraédrica y de Al^{3+} por Mg^{++} , Fe^{++} , etc., en coordinación octaédrica, desempeñan un papel fundamental en la determinación de dichas propiedades.

El número de cationes en coordinación octaédrica por célula elemental mitad, está comprendido, según Ross y Hendricks (3), dentro de los márgenes 2-2,22 y 2,88-3, no adoptándose valores intermedios entre ambos intervalos. De acuerdo con esto, Stevens (4) y Mc Ewan (5) clasifican estos silicatos en *dioctaédricos* y *trioctaédricos*, según que sea 2 ó 3 el número de cationes en dicha coordinación.

La montmorillonita, beidellita y nontronita pertenecen al primero de estos grupos y son miembros de una amplia serie isomorfa cuyos numerosos representantes son las distintas especies naturales conocidas (3, 6).

La estructura de la montmorillonita justifica las propiedades más importantes de este silicato, entre las que figura el poseer, además de los constituyentes fundamentales de la red cristalina, *cationes externos o de cambio*, en proporción que varía de 60 a 115 m. e. q./100 grs. para los minerales de distinta procedencia.

Estos cationes, situados preferentemente en los espacios interlaminares como se deduce de los trabajos de Gieseking (7), Hendricks (8) y Hendricks y col. (9), pueden ser cambiados por otros en medio acuoso, dando lugar al fenómeno de cambio iónico. Este fenómeno, investigado ampliamente por Wiegner y Jenny (10), Vageler (11), Kerr (12, 13), Vanselow (14), Gapon (15), Jenny (16), Davis (17, 18) y otros, está regido por la ley de masas, con tal que se tengan en cuenta valores correctos para las actividades de los iones en disolución y adsorbidos sobre el material.

Marshall y Gupta (19) y Schachtschabel (20) han establecido el orden que indica la facilidad para el reemplazamiento de unos cationes por otros y, recientemente, Gutiérrez Ríos y Cano (21) han calculado las constantes de equilibrio y las afinidades de las reacciones correspondientes.

La unión interlamina se realiza por interacción entre la su-

perficie negativamente cargada de las láminas y los cationes de cambio. Como aquellas no quedan sólidamente unidas, los espacios interlaminares son accesibles al agua y, en general, a líquidos dipolares, dando lugar a una amplia variación del espaciado fundamental.

Se admite, en general, que esta situación no se altera por tratamiento térmico a temperaturas inferiores a la de eliminación de los OH reticulares, pero en nuestras investigaciones hemos comprobado ampliamente que ello depende de las características del catión de cambio y que, en determinados casos, dicho tratamiento puede dar lugar a una fuerte reducción en el número de cationes cambiables y a una deshidratación irreversible, al mismo tiempo que se alcanza una situación estructural semejante a la de las micas.

El fenómeno de *hidratación* de estos silicatos es muy complejo, existiendo al menos dos clases de agua: *agua de hidratación* y *agua reticular*.

El contenido de agua de hidratación depende de la naturaleza del catión de cambio y de la humedad relativa ambiente. La situación de este agua en los espacios interlaminares ha sido estudiada por Hofmann y Bilke (22), Nagelschmidt (23), Bradley y colaboradores (24), Hofmann y Hausdorf (25), Forslind (26) y otros.

El estudio de la deshidratación por tratamiento térmico de estos silicatos permite obtener importantes conclusiones en cuanto al contenido y situación energética del agua de hidratación. Puede realizarse por *análisis térmico diferencial* o por el método de *curvas de deshidratación*.

El análisis térmico diferencial, propuesto por Le Chatelier (27) y modificado por Norton (28), se ha empleado con gran profusión para estos fines (9, 29, 30, 31, 32, 33).

El método de curvas de deshidratación suministra informes de gran interés en cuanto al agua de hidratación y agua reticular. Ha sido ampliamente utilizado (3, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41).

Mering ha comprobado (42) por este método la reversibilidad de la deshidratación de una montmorillonita cálcica, en tanto no se afecte el agua reticular. En cambio, cuando se comienza la eliminación de los OH reticulares la deshidratación se hace irrever-

sible, formándose uniones interlaminares $O - Ca - O$. Estos enlaces no se formarían con los cationes monovalentes (Na^+). Este esquema ha sido posteriormente criticado por el propio Mering a propósito del trabajo de Greene-Kelly (43), que comentaremos más adelante.

Uno de nosotros (38, 39, 40) ha estudiado ampliamente el fenómeno de deshidratación y rehidratación de montmorillonita de Tidinit, saturada con diversos cationes, y ha llegado a la conclusión de que la fijación de las láminas puede ocurrir por tratamiento térmico a temperaturas inferiores a las que producen la eliminación de los OH reticulares, y que el fenómeno de fijación de láminas no está ligado de un modo exclusivo a la valencia del catión de cambio, sino que depende principalmente del campo electrostático de éste, que es función de su carga y radio. Las muestras homoiónicas saturadas con los cationes Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} o K^+ se rehidratan reversiblemente después de calentadas a 100° , 200° , 300° y 400° . Por el contrario, las muestras saturadas con cationes de campo electrostático intenso (Li^+ , Mg^{++}), experimentan en las mismas condiciones una fuerte reducción en su capacidad de hidratación, de modo que ésta no se comporta como un fenómeno reversible ni aun en contacto con agua líquida. La disminución de la capacidad de hidratación la atribuimos a la soldadura de las láminas por los cationes parcialmente deshidratados, quedando impedida la hidratación interlaminar.

Este mismo fenómeno ha sido observado posteriormente por Greene-Kelly (43) en una muestra de montmorillonita Li^+ , por análisis térmico diferencial y estudio de la adsorción de piridina.

Uno de nosotros ha empleado también el método de curvas de deshidratación en el estudio del agua reticular de muestras de montmorillonita de Tidinit, encontrando que en las muestras Li^+ y Mg^{++} (en las que ocurre la deshidratación irreversible) se registra un aumento aparente en el contenido de agua reticular, que atribuimos a que el agua retenida por los cationes parcialmente deshidratados adquiere una consistencia especialmente fuerte en cuanto a su unión, que da lugar a que se pierda en la zona de temperatura del agua reticular.

La estructura de la montmorillonita justifica la *formación de*

complejos por asociación del silicato con cationes o líquidos orgánicos, que desempeñan el papel que corresponde a los cationes de cambio y al agua en los aquo-sistemas.

La primera clase de sustancias fueron estudiadas por Gieseking (7) y Hendricks (8). Más interés tienen desde el punto de vista estructural y fisicoquímico los complejos formados por adsorción de líquidos dipolares orgánicos, alcoholes, aminas, glicoles, nitrilos, etc. Estos complejos se estudiaron por vez primera por Bradley (45), y han sido después ampliamente investigados por Mc Ewan (46), Mackenzie (47), Jordán (48) y otros.

Las moléculas de numerosos líquidos dipolares orgánicos pueden sustituir al agua en la montmorillonita, situándose en los espacios interlaminares formando una, dos o tres capas, dependiendo el número de éstas de la naturaleza del líquido orgánico y, en alguna extensión, de la naturaleza del catión de cambio.

La formación de estos complejos origina una variación del espaciado (001) de acuerdo con el número de capas monomoleculares del complejo formado y dependiendo de la naturaleza de la sustancia. La medida de estos espaciados proporciona un método de gran interés para la caracterización de estos silicatos.

Conocido el espesor de las láminas de la montmorillonita (que se toma generalmente como 9,4 Å, incluidos los valores de Pauling para los radios de Van der Waals de los oxígenos terminales), la medida de estos espaciados permite deducir importantes conclusiones sobre las características, forma, dimensiones, etc., de las moléculas adsorbidas, o, conocidas éstas, sobre la superficie interna accesible del silicato.

El complejo montmorillonita-glicerol da generalmente un espaciado de 17,7 Å., y el de etilenglicol un espaciado de 17,1 Å., que corresponden a dos capas monomoleculares de espesor 4,15 y 3,85 Å., respectivamente. Esto corresponde para el caso del etilenglicol, teniendo en cuenta la cantidad de sustancia retenida para la formación de este complejo, a unas 3,3 moléculas por célula elemental. Si las moléculas de etilenglicol se sitúan entre las láminas del modo más compacto posible y de forma que sus dos C y sus dos O estén en contacto con éstas, se necesitan 1,75 moléculas por célula elemental para la formación de la monocapa, es

decir, 3,3 para la doble capa, lo cual es una confirmación para la forma y dimensiones de la molécula.

La figura número 2 (A y B) representa la variación del espaciado fundamental con la longitud de la cadena para los alcoholes y glicoles, según Mc Ewan y Bradley.

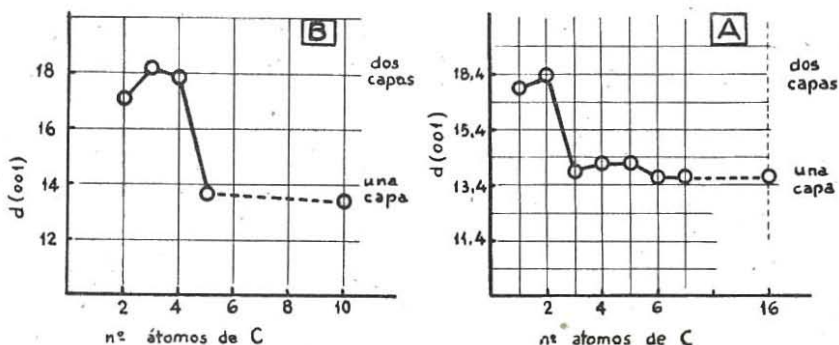


FIG. 2.

Variación del espaciado (001) con la longitud de la cadena carbonada en solvatos de la montmorillonita con alcoholes (A) y glicoles (B).

La variación del espaciado que tiene lugar al formarse el complejo estable, facilita el que el fenómeno pueda seguirse por rayos X de una manera perfecta.

Mc Ewan (49, 50) y Walker (51) han basado en la medida de estos espaciados un método para la diferenciación entre montmorillonita, vermiculita, illita y clorita.

La montmorillonita posee una gran superficie interna accesible al agua y a numerosas sustancias dipolares. La medida de esta superficie, así como de la superficie externa, constituye una de las más brillantes aplicaciones de la formación de estos complejos orgánicos y ha sido realizada por Dyal y Hendricks (52). A partir de la cantidad de etilenglicol retenido y teniendo en cuenta la formación de dos capas monomoleculares entre las láminas y las dimensiones de la molécula, puede obtenerse la superficie total, que resulta, según los autores citados, de unos 880 m²/gr.

Hendricks y Dyal (54) han estudiado la retención de etilenglicol de muestras homoiónicas de montmorillonita saturadas con

H^+ , Ca^{++} , Na^+ y K^+ . Las tres primeras se comportan de un modo análogo y dan valores normales para la retención de etilenglicol, mientras la muestra K^+ retiene solamente un 40-70 por 100 respecto de la muestra H^+ . Según los autores, la cantidad de etilenglicol retenida por la muestra K^+ depende de la historia del secado y está relacionada con la fijación de potasio.

Como veremos más adelante, en nuestras investigaciones hemos encontrado este comportamiento en muestras K^+ y Rb^+ , pero en ambos casos el fenómeno es independiente del tratamiento térmico y no observamos fijación alguna de estos cationes.

PARTE EXPERIMENTAL Y CONSIDERACIONES SOBRE LOS RESULTADOS

La fuerte reducción de capacidad de hidratación de muestras de montmorillonita saturadas con cationes de intenso campo electrostático (Li^+ , Mg^{++}) por tratamiento térmico a temperaturas inferiores a las de pérdida de los OH reticulares, puesto de manifiesto por González García, F. (38-40), y posteriormente por Greene-Kelly (43) y atribuida a la soldadura de las láminas por interacción con los cationes de cambio deshidratados, es un fenómeno de gran interés y pone de manifiesto las estrechas relaciones entre estos silicatos y los del grupo de las micas. Al mismo tiempo debe afectar fuertemente a las propiedades de la montmorillonita, en especial a aquellas dependientes de la accesibilidad de la superficie interlaminar, tales como número y situación de cationes cambiables, superficie total específica del material, magnitud del espaciado fundamental, etc.

La fijación de las láminas por intermedio de los cationes de cambio, representa una modificación importante de éstos que, en consecuencia, debe afectar a su facilidad de reemplazamiento por otros en medio acuoso, por lo que es de esperar que la fuerte reducción en la capacidad de hidratación de las muestras vaya acompañada de una reducción paralela en el número de cationes cambiables después del tratamiento térmico.

Los espacios interlaminares resultan inaccesibles al agua en proporción a la intensidad del fenómeno, quedando impedida la hidratación interlaminar.

Es de esperar que el fenómeno afecte también en alguna extensión a la facilidad de entrada de otras moléculas dipolares, alcoholes, glicoles, etc., y que, en consecuencia, la capacidad de adsorción de etilenglicol en las citadas muestras experimente alguna reducción de acuerdo con la disminución de la superficie interna del silicato.

Por otra parte, la nueva situación estructural alcanzada, que tiene un alto grado de semejanza con la de las micas, debe quedar reflejada en los diagramas de rayos X de las muestras correspondientes, y, en consecuencia, del estudio röntgenográfico son de esperar informes de gran importancia para el conocimiento del fenómeno.

Esto tiene por otra parte un gran interés: su estudio representa una contribución al conocimiento de los caracteres estructurales de la montmorillonita y sus relaciones con las micas, de gran importancia para el conocimiento de problemas relativos a la génesis y relaciones naturales de estos silicatos, al mismo tiempo que contribuye al conocimiento de sus propiedades más interesantes como cambio de cationes y propiedades de superficie, en las que están basadas sus más importantes aplicaciones.

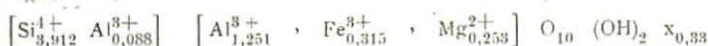
Por estas razones hemos emprendido el presente trabajo. Por una parte, hemos comprobado el carácter general del fenómeno mismo, utilizando como materiales de partida dos montmorillonitas españolas de características muy distintas, y ampliando el número de cationes de las características señaladas.

Por otra parte, hemos realizado aquellas investigaciones respecto al número de cationes en situación de cambiables, variación en la capacidad de retención de etilenglicol, análisis térmico y estudio röntgenográfico de las muestras (este último será objeto de otra publicación), de las que esperamos los informes de mayor interés para el esclarecimiento del fenómeno, y cuyos resultados se consignan a continuación.

CARACTERÍSTICAS DE LAS MUESTRAS EMPLEADAS

Hemos empleado como materiales de partida dos montmorillonitas españolas, de Almería y Tidinit (Marruecos español).

La primera de ellas ha sido ampliamente estudiada por González García, F., y J. Martín Vivaldi (55 y 56). La fracción de diámetro aparente de partículas $< 1,13 \mu$ empleada por nosotros, está constituida fundamentalmente por un silicato de la serie isomorfa montmorillonita beidellita de fórmula:



La montmorillonita de Tidinit ha sido estudiada por E. Gutiérrez Ríos y L. Hernando (57 y 58), por Gutiérrez Ríos y López-González (59) y por Gutiérrez Ríos, E., y González García, F. (60), y corresponde a la muestra empleada por este último en sus investigaciones sobre hidratación y tratamiento térmico.

La tabla núm. 1 contiene los datos de análisis químico de ambos materiales referidos a muestra seca a 110° :

TABLA I

	M. Tidinit	M. Almería < 1,12 μ
SiO ₂	67,41	61,05
AlO ₃	19,40	17,83
Fe ₂ O ₃	2,44	6,62
MnO.....	0,01	—
TiO ₂	—	0,29
CaO.....	1,54	2,53
MgO.....	3,00	5,49
P. calcinación.....	5,21	7,25
	99,01	101,05

La montmorillonita de Tidinit posee un apreciable contenido de sílice «libre», extraíble por disolución de carbonato sódico (59), por lo cual no hemos calculado la fórmula mineralógica.

Ambos materiales presentan una alta capacidad de cambio de cationes, del orden de la que corresponde a la montmorillonita; se hinchan considerablemente en el agua y forman geles tixotrópicos incluso para bajas concentraciones de material (3,5 por 100 en la de Almería).

Las curvas de análisis térmico diferencial y los diagramas de rayos X de ambos materiales son característicos de la montmorillonita.

El método de las curvas de deshidratación acusa notables diferencias en ambos materiales. Ambas muestras dan curvas características de montmorillonita, pero mientras la de Tidinit presenta el salto en la curva de deshidratación a temperatura de 400-500°, en la de Almería este efecto, que corresponde al comienzo de la pérdida de OH constitucionales con destrucción de la red cristalina, ocurre a temperatura notablemente más baja, de 300-350°. Este resultado, que se manifiesta también en la temperatura algo baja a que se presentan los efectos endotérmicos de alta temperatura en los registros de análisis térmico diferencial, ha sido ampliamente discutido y comentado por F. González García y J. M. Vivaldi, y atribuido a la importancia de las sustituciones isomórficas (Al^{+++} por Fe^{+++} y Mg^{++}), que en coordinación octaédrica presenta esta montmorillonita.

Esta circunstancia tiene un gran interés en los estudios de variación de propiedades por tratamiento térmico, ya que la pérdida de los OH reticulares, y con ella la destrucción de la red cristalina del silicato, comenzará a temperatura más baja en la montmorillonita de Almería que en la de Tidinit, por lo que por encima de 300-350° los efectos producidos en ambos materiales no serán enteramente comparables.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

El análisis químico se ha realizado por el método de Jakob (61).

La preparación de muestras homoiónicas se realizó por repetidos tratamientos con disolución normal del acetato correspondiente, excepto en el caso del Ce^{+++} y Rb^+ , en que se emplearon las disoluciones normales del cloruro y bromuro, respectivamente. La disolución empleada fué en todos los casos aproximadamente neutra, excepto en el caso del Zn^{++} , que se empleó a pH 6,0. Investigación previa (62) ha demostrado que a partir de pH 4-5 la saturación con el catión correspondiente es total. Después del tratamiento las muestras se lavaron dos veces con 50 c. c. de agua des-

tilada y repetidas veces con alcohol etílico de 60 por 100 hasta que el líquido de lavado no da reacción del catión reemplazante. La muestra Ce^{+++} se lavó con alcohol etílico de 96°, y la de H^+ con agua destilada. En la muestra Zn^{++} se omitieron los lavados con agua y se lavó desde el comienzo con alcohol metílico neutro al 50 por 100. Las muestras se dejan secar al aire, se pulverizan y pasan por un tamiz de 4.900 mallas por cm^2 .

Las curvas de deshidratación se obtuvieron por el método de Kelley (36). En cada caso se parte de numerosas muestras del mismo catión que se han mantenido hasta equilibrio en la atmósfera de tensión parcial de vapor de agua que corresponde al SO_4H_2 al 50 por 100. El conjunto de muestras se somete a temperaturas crecientes (hasta constancia de peso a cada temperatura) y se determina por pesada el agua perdida en función de la temperatura. La curva de deshidratación se construye con los valores medios de las distintas muestras.

Después que el conjunto de muestras alcanzó la constancia de peso a cada temperatura de las elegidas para tratamiento térmico (100, 200, 300 y 400°), se retiraron varias muestras de la marcha general y se rehidrataron, manteniéndolas durante quince días en una atmósfera saturada de vapor de agua, removiendo la sustancia cada veinticuatro horas. Pasado este tiempo, las muestras rehidratadas se llevaron nuevamente a un desecador con SO_4H_2 al 50 por 100 hasta constancia de peso. Dos de estas muestras de cada temperatura se destinaron para obtener nuevamente la curva de deshidratación por el método indicado; otra de las muestras se destina a la determinación de cationes cambiables; una cuarta muestra se emplea para medir la capacidad de retención de etilenglicol; finalmente, otras tres muestras de cada temperatura se emplean para la obtención de los diagramas de rayos X y registros de análisis térmico diferencial.

El *análisis térmico diferencial* de las muestras se realizó en el aparato existente en las Secciones de Granada del Instituto de Edafología. Se operó generalmente sobre muestra en equilibrio con atmósfera de SO_4H_2 al 50 por 100. La temperatura de la muestra se registra en comparación a la de alúmina calcinada al calentar ambos materiales a temperatura creciente y elevación de 12,5° por

minuto. La sustancia problema y el material inerte van colocados en sendos huecos de un bloque de níquel. Los procesos endotérmicos y exotérmicos se registran, respectivamente, como depresiones y elevaciones sobre la horizontal, que indicaría igualdad de temperaturas en ambos materiales.

La determinación de los cationes cambiables en las muestras homoiónicas originales y en las procedentes del tratamiento tér-

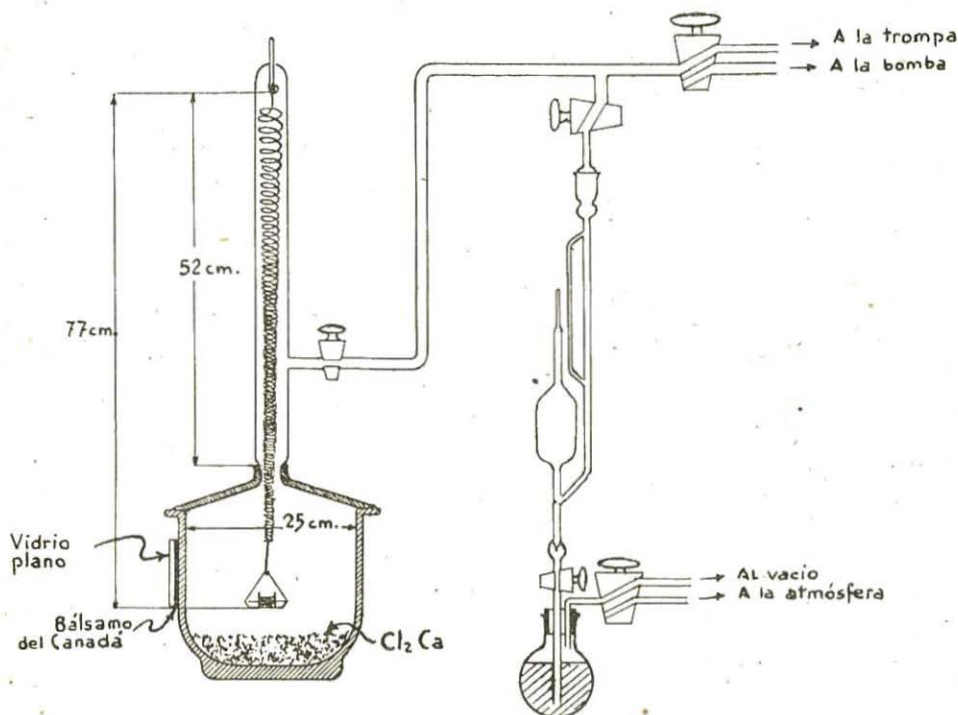


FIG. 3.

Aparato para la observación continua de desorción de etilenglicol.

mico a cada temperatura y posterior rehidratación, se realizó desplazando los cationes de cambio por repetidos lavados con disolución normal de acetato amónico hasta ausencia del catión correspondiente en los lavados parciales. En los líquidos resultantes se determinan posteriormente los cationes respectivos por los métodos analíticos usuales: Mg^{++} y Zn^{++} al estado de pirofosfatos,

Li^+ y Ba^{++} al estado de sulfatos y K^+ y Rb^{++} por la determinación del platino resultante de la reducción con magnesio de los correspondientes cloroplatinatos.

La capacidad de retención de etilenglicol se determinó siguiendo la técnica propuesta por Dyal y Hendricks (52) en el aparato esquematizado en la figura núm. 3.

Consiste éste en un desecador de vacío con un tubo de vidrio de unos 52 cm. de longitud, que se adosa a la tapa por un ajuste esmerilado y que da cabida a la balanza de Jolly. Consiste ésta en un resorte previamente calibrado, de forma que los acortamientos del mismo pueden traducirse a pérdidas de peso. En el fondo del desecador se colocan unos 500 grs. de Cl_2Ca anhidro, donde se fija la mayor parte del etilenglicol. Para facilitar las lecturas en el interior del desecador, en uno de sus lados se adosa un vidrio plano con bálsamo del Canadá.

La muestra, aproximadamente un gramo, se coloca en un pesasustancias de unos 2 cm. de diámetro sobre P_2O_5 a vacío menor de 0,1 mm. de Hg. hasta que alcanza peso constante. Una vez conseguido éste, se satura con un gramo aproximadamente de etilenglicol bidestilado, y se deja durante veinticuatro horas, para que el impregnamiento de la muestra sea total.

Transcurrido este tiempo se pesa en la balanza analítica, deduciendo de esta pesada y de la obtenida sobre P_2O_5 la cantidad de etilenglicol agregado a la muestra. El sistema se coloca en el platillo de la balanza de Jolly y se hace un vacío menor de 0,1 mm. de Hg., siguiéndose las pérdidas de etilenglicol por lecturas efectuadas con un catetómetro a períodos de tiempo determinados, enrasando a un punto fijo de la balanza.

Representando el etilenglicol que queda en la muestra en función del tiempo transcurrido, se obtienen isotermas de desorción que siguen una marcha asintótica a partir de un tiempo determinado, lo que indica que la muestra queda con una cantidad de etilenglicol fijado, que no se pierde prácticamente en un tiempo finito de trabajo. El tiempo requerido para llegar a esta zona de la curva es de unas diecisiete a veinte horas, al cabo del cual puede darse por terminada la desorción. Para evitar los errores de lectura y los que puedan surgir del calibrado del resorte, el dato

final para la cantidad de etilenglicol retenido se obtiene pesando la muestra en una balanza analítica.

El estudio por rayos X se realizó en un aparato «Diffractis Simplex» de la casa N. V. Nederlansche Röntgen Apparatenfabrick, de Delft (Holanda), existente en las Secciones del Instituto de Edafología de Granada. Se operó con radiación Cu K α a 40 KV y 15 mA, con filtro de níquel y colimador de 0,2 mm. de diámetro. Se trabajó con una cámara de 9 cm. de diámetro, análoga a la usada por Mc Ewan, construida por el Instituto L. Torres Quevedo, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, que permite el registro de grandes espaciados y trabajar al vacío con periodos cortos de exposición. Las muestras se colocan en el interior de capilares de vidrio pirex de 0,4 mm. de diámetro. Las muestras originales y procedentes del tratamiento térmico y rehidratadas, se dejaron en el interior del capilar en un desecador con ácido sulfúrico al 50 por 100 durante dos semanas, según recomiendan Hofmann y Bilke (22) para conseguir una humedad determinada, cerrando después de este tiempo el capilar a la llama, a una distancia de unos 2 cm. de la muestra. En las muestras de etilenglicol no se tomaron precauciones, ya que el solvato no se modifica con la humedad ambiente.

La generalidad de los datos de rayos X serán comentados en otra publicación.

DATOS EXPERIMENTALES Y CONSIDERACIONES SOBRE LOS RESULTADOS

Hidratación

Las tablas II a X contienen los datos de análisis térmico por el método de curvas de deshidratación, de las muestras homoiónicas originales y de las sometidas a tratamiento térmico y rehidratación posterior, de montmorillonita de Tidinit, y las tablas XI a XXI contienen datos análogos para las muestras de montmorillonita de Almería.

Las figuras 4 a 14 representan gráficamente estos resultados.

TABLE II
Análisis térmico

Montmorillonita: Tidinit

Cation: Mg⁺⁺

TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO

No tratada		215 °			
Temperatura °C	H ₂ O pérdida grs./100 grs.	Temperatura °C	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.		
			I	II	Media
100	9,49	100	9,10	8,98	8,99
215	12,09	200	10,70	10,49	10,59
330	12,80	310	11,88	11,58	11,73
400	13,16	400	12,42	12,02	12,22
500	15,15	500	14,10	13,83	13,96
600	15,51	630	15,06	14,71	14,88
750	16,08	750	15,41	15,06	15,23
850	16,23	850	15,56	15,12	15,34

TABLE III
Análisis térmico

Montmorillonita: Tidinit

Cation: Mg⁺⁺

TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO

330°		400°	
Temperatura °C	H ₂ O pérdida grs./100 grs.	Temperatura °C	H ₂ O pérdida grs./100 grs.
100	3,43	100	1,99
200	3,71	200	2,11
310	4,26	310	2,48
400	4,80	400	2,82
500	6,66	500	4,35
630	7,96	630	5,84
750	8,47	750	6,21
850	8,54	850	6,36

TABLE IV
Análisis térmico

Montmorillonita: Tidinit

Cation: Li⁺

Temperatura °C	TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO				
	No tratada	300°			400°
	H ₂ O pérdida grs./100 grs.	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.			H ₂ O pérdida grs./100 grs.
		I	II	Media	
100	7,51	2,44	2,46	2,45	2,61
200	8,90	2,69	2,66	2,67	2,70
300	10,40	2,94	3,06	3,00	2,92
400	11,15	3,90	3,97	3,93	3,31
450	11,79	4,22	4,72	4,47	4,65
500	13,62	6,31	6,35	6,33	5,55
600	13,98	6,52	6,48	6,50	5,97
700	14,37	6,93	6,93	6,93	6,18
800	14,42	6,99	6,93	6,96	6,34

TABLE V
Análisis térmico

Montmorillonita: Tidinit

Cation: Ba⁺⁺

Temperatura °C	TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO						
	No tratada	100°			200°		
	H ₂ O pérdida grs./100 grs.	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.			H ₂ O pérdida grs./100 grs.		
		I	II	Media	I	II	Media
100	7,52	6,42	6,38	6,40	5,98	5,88	5,93
200	8,24	7,72	7,69	7,70	7,06	7,14	7,10
300	8,70	8,23	8,19	8,21	7,54	7,60	7,57
400	8,99	8,56	8,56	8,56	7,99	8,04	8,01
450	9,23	8,76	8,72	8,74	8,19	8,26	8,22
500	10,77	9,90	9,97	9,93	9,42	10,06	9,74
600	11,91	11,51	11,48	11,49	10,74	10,94	10,84
700	12,20	11,91	11,86	11,88	11,14	11,28	11,21
800	12,36	12,05	12,00	12,02	11,31	11,54	11,42

TABLA VI
Análisis térmico

Montmorillonita: Tidinit

Cation: Ba⁺⁺

Temperatura °C	TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO					
	300°			400°		
	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.			H ₂ O pérdida: grs./100 grs.		
	I	II	Media	I	II	Media
100	7,47	7,47	7,47	7,02	6,98	7,00
200	7,59	7,61	7,60	7,43	7,30	7,36
300	8,16	8,09	8,12	7,88	7,86	7,87
400	8,49	8,64	8,56	8,25	8,24	8,24
450	8,70	8,92	8,81	8,54	8,60	8,57
500	9,64	10,60	10,12	10,18	9,72	9,95
600	10,96	11,37	11,16	10,96	10,78	10,87
700	11,24	11,57	11,40	11,23	11,04	11,13
800	11,37	11,70	11,53	11,37	11,20	11,28

TABLA VII
Análisis térmico

Montmorillonita: Tidinit

Cation: K⁺

TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO			
No tratada		100°	
Temperatura °C	H ₂ O pérdida grs./100 grs.	Temperatura °C	H ₂ O pérdida grs./100 grs.
100	5,31	100	5,78
200	5,65	200	6,15
330	5,96	300	6,48
400	6,10	400	6,76
500	6,43	500	7,21
630	8,71	600	9,72
750	9,03	750	9,92
800	9,07	800	9,92

TABLA VIII

Análisis térmico

Montmorillonita: Tidinit

Cación: K⁺

Temperatura °C	TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO		
	200°	830°	400°
	H ₂ O pérdida grs./100 grs.	H ₂ O pérdida grs./100 grs.	H ₂ O pérdida grs./100 grs.
100	5,85	5,62	5,66
200	6,19	5,83	5,85
300	6,52	6,07	6,06
400	6,73	6,40	6,30
500	7,28	7,01	6,57
600	9,78	9,37	9,36
750	9,95	9,53	9,50
800	9,98	9,57	9,58

TABLA IX

Análisis térmico

Montmorillonita: Tidinit

Cación: Rb⁺

Temperatura °C	TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO					
	No tratada			100°		
	H ₂ O pérdida grs./100 grs.			H ₂ O pérdida: grs./100 grs.		
	I	II	Media	I	II	Media
100	5,15	5,45	5,30	5,62	5,69	5,65
200	5,70	5,86	5,78	5,89	5,87	5,88
300	5,76	5,98	5,87	6,01	6,21	6,11
400	5,91	6,11	6,01	6,25	6,40	6,32
500	6,50	6,74	6,62	6,86	6,88	6,87
650	8,78	8,97	8,87	9,16	9,25	9,20
800	8,93	9,59	9,26	9,99	10,23	10,11

TABLE X
Análisis térmico

Montmorillonita: Tidinit

Cation: Rb⁺

Temperatura °C	TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO								
	200°			300°			400°		
	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.			H ₂ O pérdida: grs./100 grs.			H ₂ O pérdida: grs./100 grs.		
	I	II	Media	I	II	Media	I	II	Media
100	5,70	5,74	5,72	5,67	5,66	5,67	5,85	5,77	5,80
200	5,93	5,93	5,93	5,83	5,81	5,82	5,91	5,90	5,90
300	6,16	6,14	6,15	5,90	5,88	5,89	6,06	5,97	6,01
400	6,24	6,39	6,31	6,20	6,28	6,24	6,24	6,01	6,12
500	6,72	6,84	6,78	6,62	6,85	6,74	6,75	6,46	6,60
650	8,95	9,11	9,03	8,83	8,91	8,87	8,75	8,79	8,77
800	9,74	9,71	9,72	9,52	9,61	9,56	9,59	9,68	9,63

TABLE XI
Análisis térmico

Montmorillonita: Almería

Cation: Mg⁺⁺

TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO					
No tratada		200°			
Temperatura °C	H ₂ O pérdida grs./100 grs.	Temperatura °C	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.		
			I	II	Media
100	11,82	100	10,79	10,69	10,74
200	14,58	200	13,47	13,46	13,46
250	15,06	300	14,35	14,51	14,43
300	15,75	400	15,98	16,21	16,09
360	16,17	500	17,83	17,98	17,90
400	16,73	620	18,24	18,45	18,34
500	18,22	710	18,49	18,67	18,58
600	18,94	900	19,23	19,35	19,29
700	18,95				
830	19,75				

TABLA XII

Análisis térmico

Montmorillonita: Almería

Cation: Mg^{++}

Temperatura °C	TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO						
	300°	360°			400°		
	H ₂ O pérdida grs./100 grs.	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.			H ₂ O pérdida grs./100 grs.		
		I	II	Media	I	II	Media
100	7,50	6,54	6,48	6,51	4,65	4,66	4,65
200	9,00	7,66	7,61	7,63	5,47	5,44	5,45
300	9,37	7,85	7,83	7,84	5,52	5,70	5,61
400	10,52	9,45	9,71	9,58	7,02	6,97	6,99
500	12,35	11,38	11,28	11,33	8,17	8,41	8,29
620	13,39	11,81	11,71	11,76	8,83	9,32	9,07
710	13,52	12,05	12,07	12,06	9,31	9,79	9,55
900	14,33	12,95	12,87	12,91	10,08	10,75	10,41

TABLA XIII

Análisis térmico

Montmorillonita: Almería

Cation: Zn^{++}

TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO					
No tratada		100°			
Temperatura °C	H ₂ O pérdida grs./100 grs.	Temperatura °C	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.		
			I	II	Media
100	11,08	100	11,98	11,76	11,87
200	14,08	200	14,22	14,07	14,14
300	15,04	300	15,30	15,10	15,20
400	16,78	400	16,77	16,67	16,72
500	17,97	530	18,71	18,41	18,56
620	18,64	600	19,08	18,99	19,03
700	18,79	700	19,18	19,05	19,12
900	19,46	860	19,71	19,71	19,71

TABLA XIV

Análisis térmico

Montmorillonita: Almería

Cation: Zn^{++}

Temperatura °C	TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO					
	200°			300°	400°	
	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.			H ₂ O pérdida: grs./100 grs.	Temperatura °C	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.
	I	II	Media			
100	10,26	9,99	10,12	8,52	100	6,43
200	11,60	11,32	11,46	9,50	200	7,16
300	12,74	12,43	12,58	10,18	300	7,30
400	14,68	14,24	14,46	11,98	400	8,74
530	16,46	16,07	16,27	13,81	550	10,52
600	16,86	16,58	16,72	14,78	650	10,77
700	16,96	16,65	16,80	14,89	800	11,56
860	17,58	17,28	17,43	15,65		

TABLA XV

Análisis térmico

Montmorillonita: Almería

Cation: Ce^{+++}

TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO					
Temperatura °C	No tratada	100°			
	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.	Temperatura °C	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.		
			I	II	Media
100	13,39	100	13,26	12,94	13,10
200	15,46	200	15,28	14,98	15,13
300	16,64	300	16,20	16,05	16,12
400	17,74	420	18,24	17,84	18,04
530	19,13	530	19,55	19,29	19,42
620	19,53	600	19,81	19,51	19,66
720	19,91	700	19,98	19,76	19,87
900	20,42	860	20,43	20,23	20,33

TABLA XVI

Análisis térmico

Montmorillonita: Almería

Catión: Ce^{+++}

TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO

200°				300°	400°	
Temperatura °C	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.			H ₂ O pérdida: grs./100 grs.	Temperatura °C	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.
	I	II	Media			
100	11,29	10,85	11,07	7,08	100	5,65
200	12,98	12,53	12,75	8,36	200	6,53
300	13,89	13,47	13,68	8,77	300	6,83
420	15,89	15,73	15,81	10,76	400	8,16
530	17,22	16,89	17,05	12,09	550	10,00
600	17,60	17,27	17,44	12,43	650	10,39
700	17,80	17,43	17,61	12,60	800	10,94
860	18,30	17,92	18,11	13,11		

TABLA XVII

Análisis térmico

Montmorillonita: Almería

Catión: H^+

TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO

Temperatura °C	No tratada	200°		310°	400°
	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.	Temperatura °C	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.
100	12,52	100	13,06	9,49	6,88
200	14,55	200	15,09	10,94	7,83
310	15,72	300	16,07	11,56	8,20
400	17,57	400	18,36	13,68	9,35
500	18,90	550	20,33	15,31	11,05
600	19,38	650	20,56	15,51	11,58
680	19,60	800	21,35	16,25	12,04

TABLA XVIII

Análisis térmico

Montmorillonita: Almería

Catión: Ba⁺⁺

TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO

No tratada		215°			
Temperatura °C	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.	Temperatura °C	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.		
			I	II	Media
100	8,74	100	9,51	9,44	9,47
215	11,00	200	10,75	10,62	10,66
330	11,99	310	12,18	11,92	12,05
400	12,58	410	12,66	12,72	12,69
500	14,94	500	15,21	15,13	15,17
600	15,21	630	15,86	16,02	15,91
750	16,30	750	16,12	16,41	16,26
850	16,56	850	16,64	16,69	16,66

TABLA XIX

Análisis térmico

Montmorillonita: Almería

Catión: Ba⁺⁺

TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO

Temperatura °C	TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO					
	330°			400°		
	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.			H ₂ O pérdida: grs./100 grs.		
	I	II	Media	I	II	Media
100	8,59	8,59	8,59	6,87	6,94	6,90
200	9,85	9,81	9,83	7,48	7,64	7,56
310	10,82	10,82	10,82	8,46	8,59	8,52
410	11,94	11,96	11,95	9,04	8,94	8,99
500	14,07	14,00	14,03	11,14	11,40	11,27
630	14,38	14,45	14,41	11,70	12,01	11,85
750	14,87	15,10	14,98	12,20	12,60	12,40
859	15,18	15,46	15,32	12,50	12,66	12,58

TABLA XX

Análisis térmico

Montmorillonita: Almería

Catión: K⁺

TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO					
No tratada		215°			
Temperatura °C	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.	Temperatura °C	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.		
			I	II	Media
100	6,09	100	7,43	7,36	7,39
215	7,00	200	7,85	7,65	7,75
330	7,73	310	8,88	8,66	8,77
400	8,84	400	9,92	10,02	9,97
500	11,16	500	12,26	12,09	12,17
600	11,33	630	12,73	12,38	12,55
750	11,98	750	13,41	12,92	13,11
850	12,31	850	13,62	13,20	13,41

TABLA XXI

Análisis térmico

Montmorillonita: Almería

Catión: K⁺

TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO				
Temperatura °C	330°			400°
	H ₂ O pérdida: grs./100 grs.			H ₂ O pérdida: grs./100 grs.
	I	II	Media	
100	6,84	6,99	6,91	5,74
200	7,10	7,32	7,20	5,89
310	7,74	7,98	7,86	6,52
400	8,85	8,70	8,80	7,49
500	10,99	11,26	11,12	9,26
630	11,35	11,78	11,56	9,86
750	11,80	11,98	11,89	10,35
850	11,86	12,00	11,93	10,51

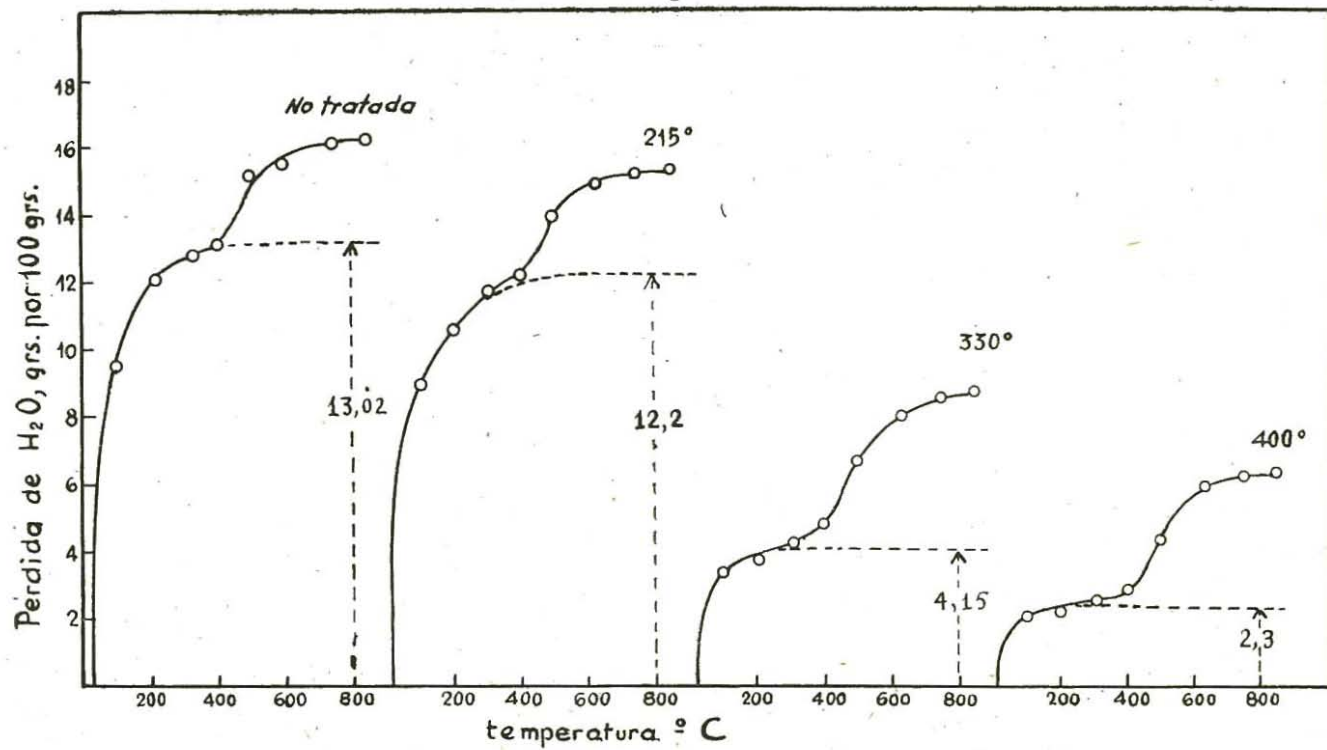


FIG. 4.

Curvas de deshidratación de muestras Mg^{++} de montmorillonita de Tidinit, original y rehidratadas.

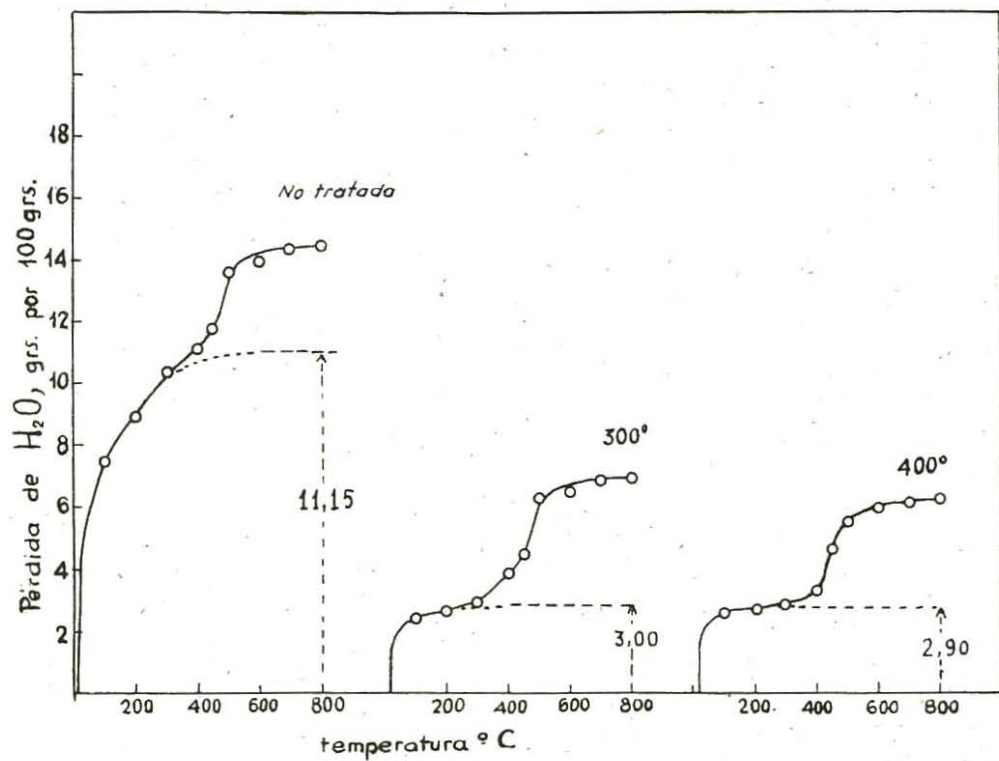


FIG. 5.

Curvas de deshidratación de muestras Li^+ de montmorillonita de Tídnit, original y rehidratadas.

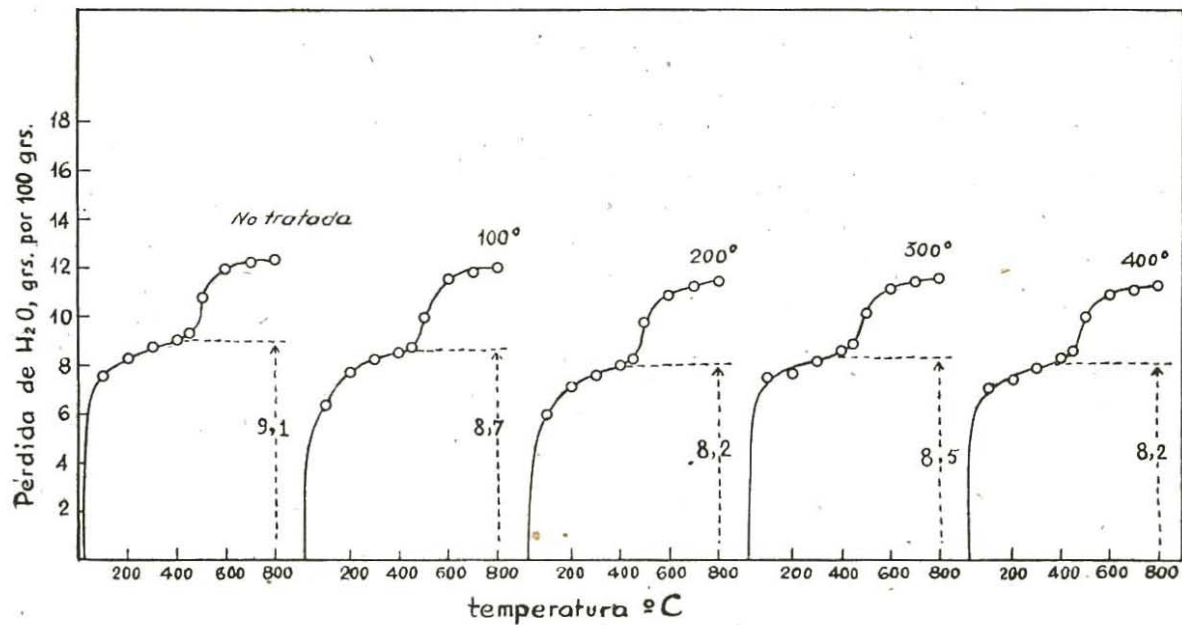


FIG. 6.

Curvas de deshidratación de muestras Ba⁺⁺ de montmorillonita de Tidinit, original y rehidratadas.

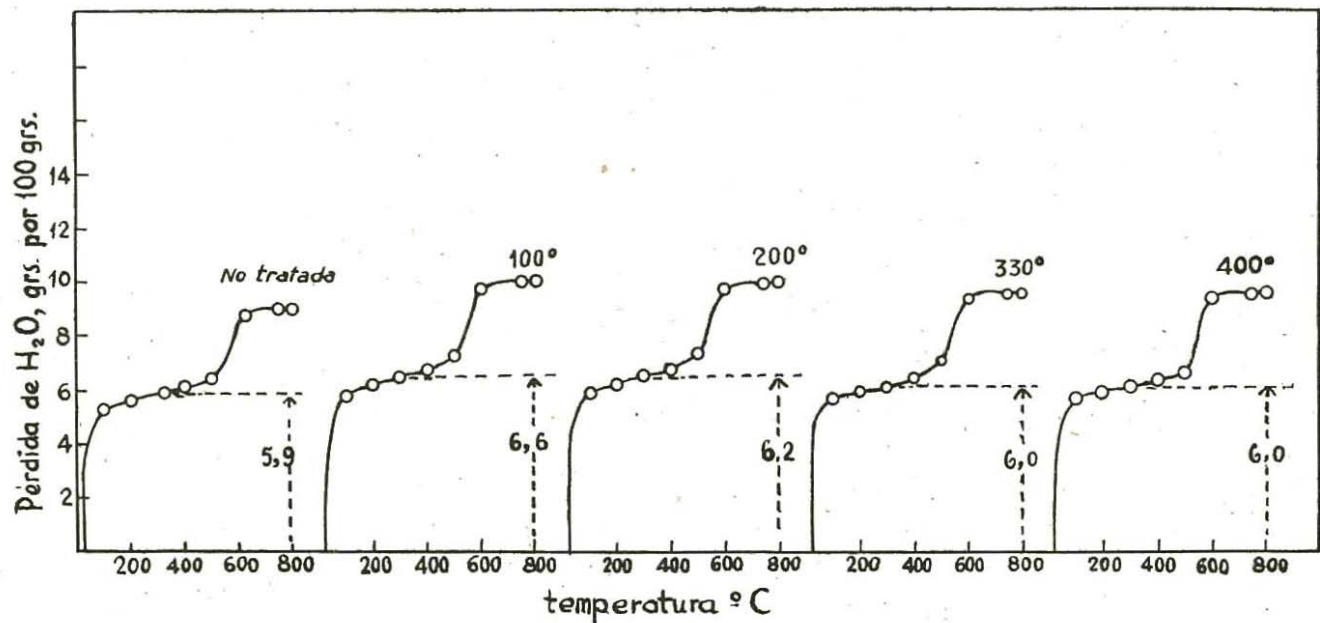


FIG. 7.

Curvas de deshidratación de muestras K⁺ de montmorillonita de Tidinit, original y rehidratadas.

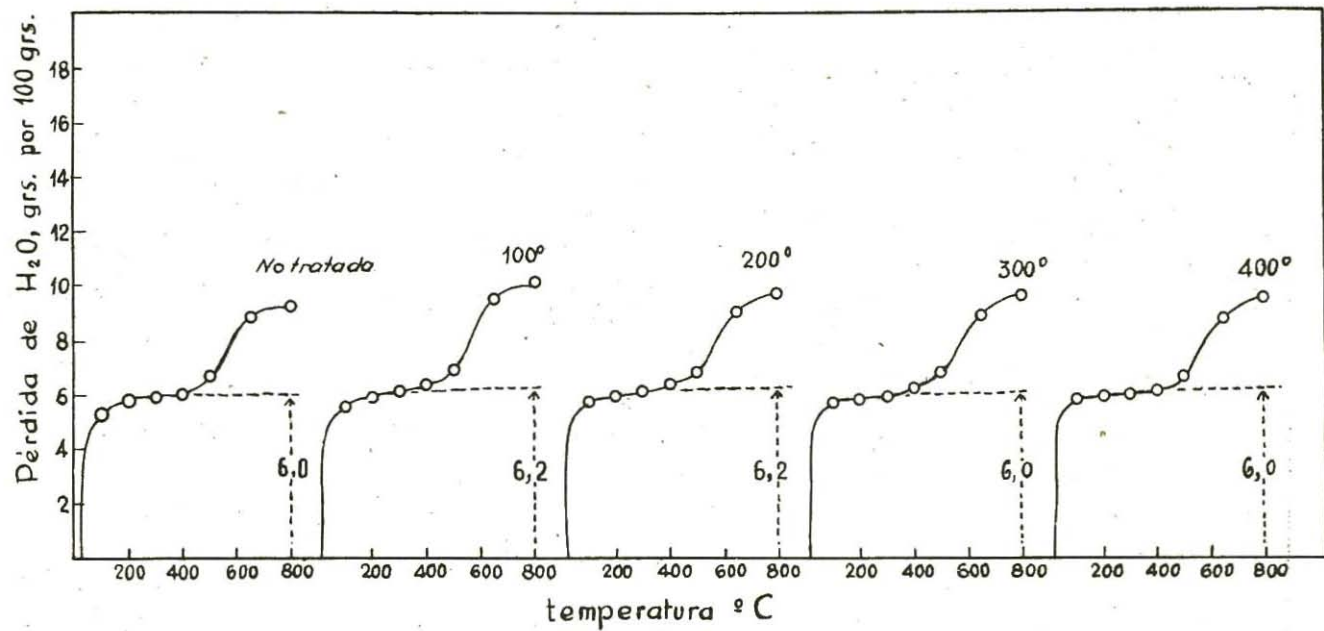


FIG. 8.

Curvas de deshidratación de muestras Rb^+ de montmorillonita de Tidinit, original y rehidratadas.

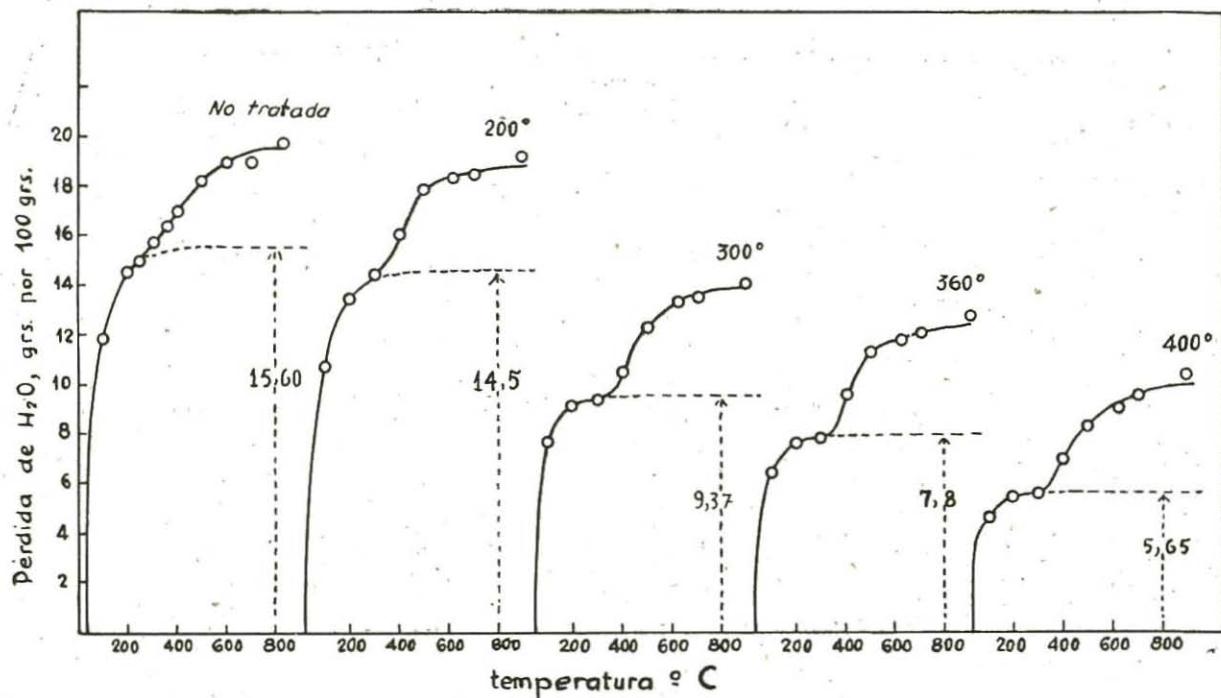


FIG. 9.

Curvas de deshidratación de muestras Mg^{++} de montmorillonita de Almería, original y rehidratadas.

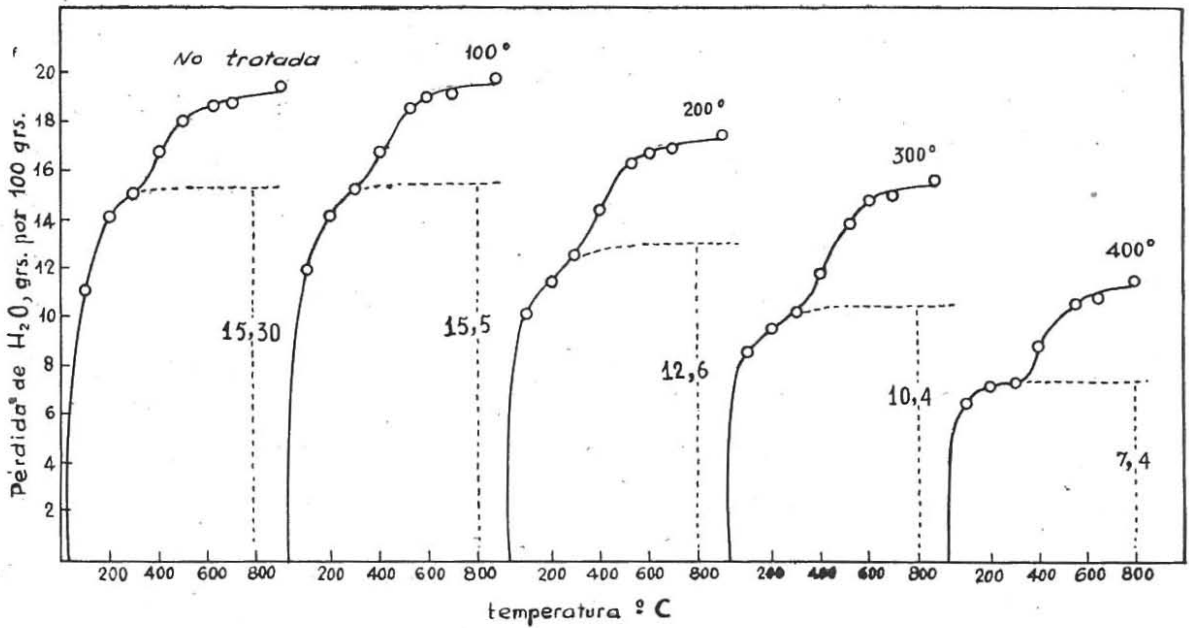


FIG. 10.

Curvas de deshidratación de muestras Zn^{++} de montmorillonita de Almería, original y rehidratadas.

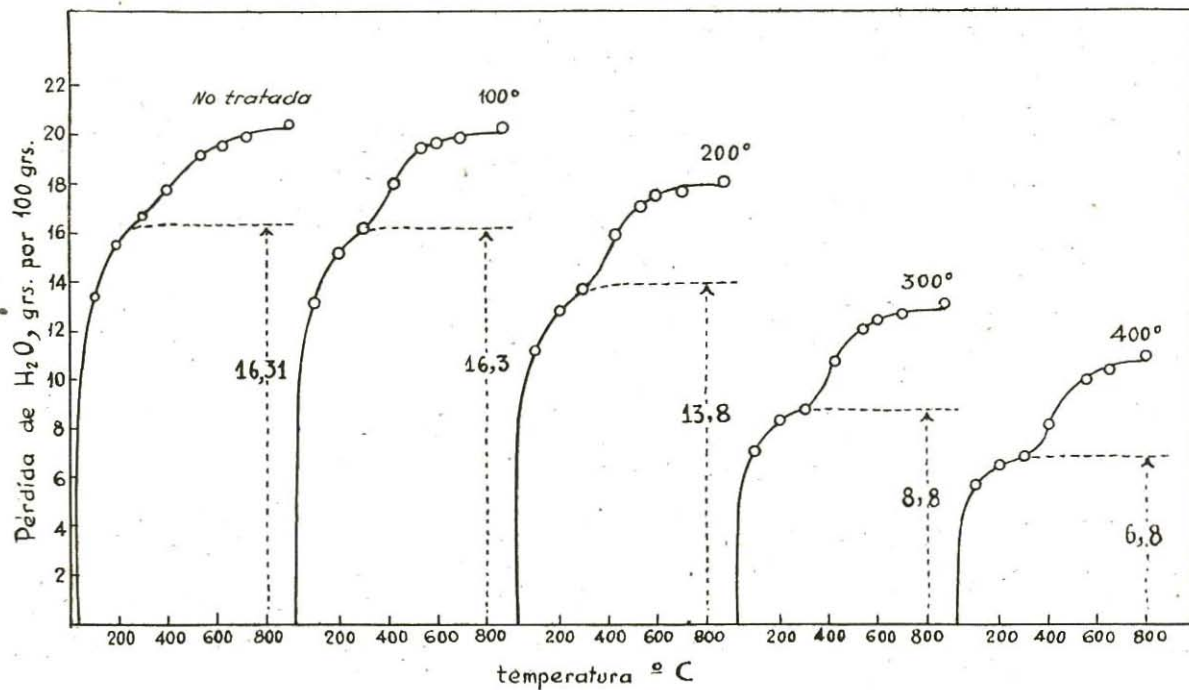


FIG. 11.

Curvas de deshidratación de muestras Ce^{+++} de montmorillonita de Almería, original y rehidratadas.

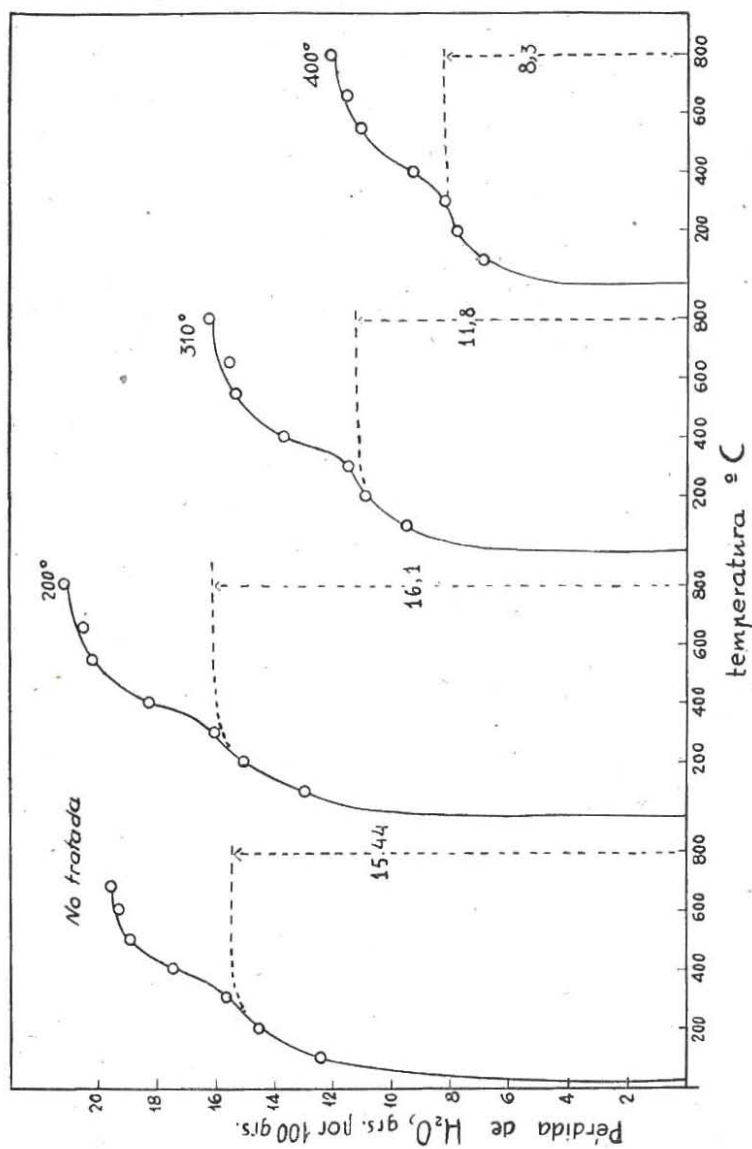


Fig. 12. Curvas de deshidratación de muestras H⁺ de montmorillonita de Almería, original y rehidratadas.

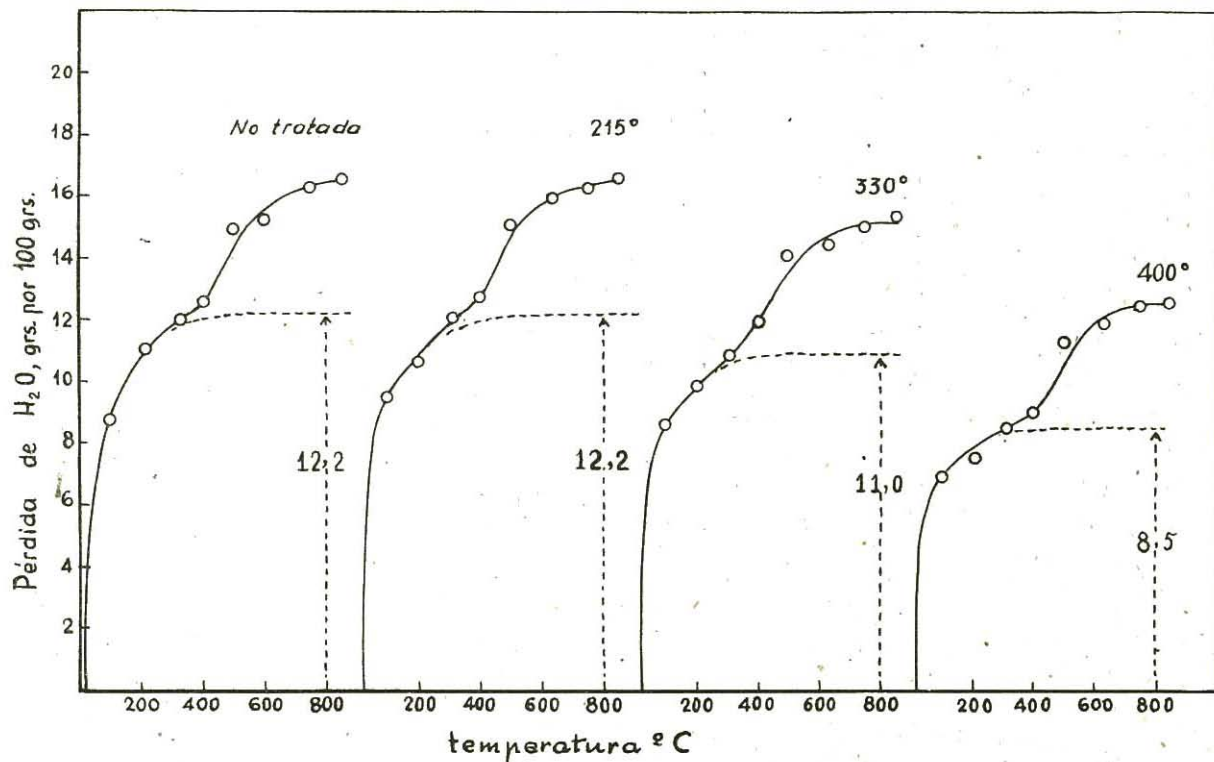


FIG. 13.

Curvas de deshidratación de muestras Ba^{++} de montmorillonita de Almería, original y rehidratadas.

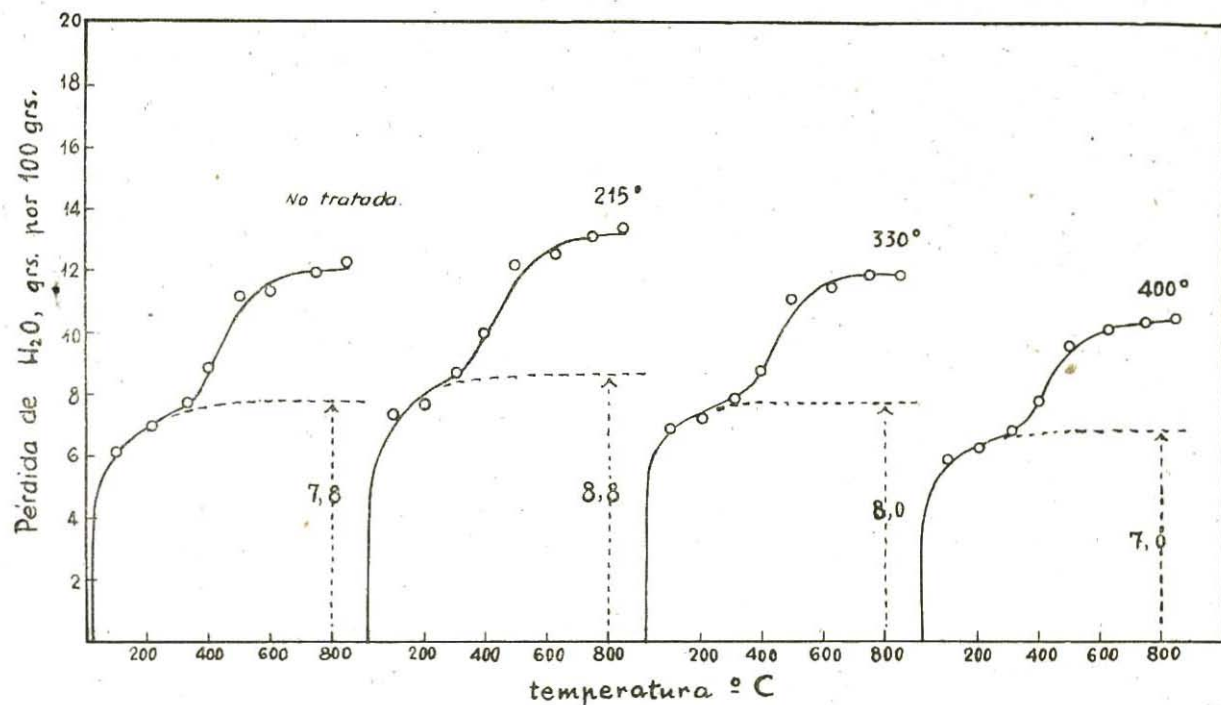


FIG. 14.

Curvas de deshidratación de muestras K⁺ de montmorillonita de Almería, original y rehidratadas.

Como se deduce del examen de los datos y de las figuras anteriores, las muestras homoiónicas de montmorillonita de Tidinit saturadas con los cationes Ba^{++} , K^{+} y Rb^{+} , conservan prácticamente inalterada su capacidad de hidratación, es decir, se rehidratan reversiblemente después de ser calentadas hasta peso constante a 100, 200, 300 y 400°. El mismo resultado se observa en las muestras Ba^{++} y K^{+} de Almería, que se rehidratan de una manera total después del tratamiento a 215 y 330°. A 400°, como se indicó anteriormente, la curva de deshidratación pone de manifiesto que esta muestra ha perdido ya algún agua reticular, lo que repercute en su capacidad de hidratación, que si bien no resulta notablemente disminuída, registra sin embargo un ligero descenso, por lo que el fenómeno adquiere más complejidad. Esta última circunstancia no se da en la muestra de Tidinit, en la que, como indicamos, la pérdida de OH reticulares ocurre a temperaturas más elevadas, probablemente algo superiores a 400°.

Las muestras de Tidinit saturadas con los cationes Mg^{++} y Li^{+} , y las de Almería saturadas con los cationes Mg^{++} , Ce^{+++} , Zn^{++} y H^{+} , muestran un comportamiento distinto a las anteriores. Su capacidad de hidratación resulta ya apreciablemente disminuída a temperaturas de 200-215° y esta reducción llega a ser de importancia considerable a temperaturas de 300, 350 y 400° en uno y otro material, de modo que el fenómeno de hidratación es en estas muestras irreversible después del tratamiento térmico.

Resultados análogos a los indicados se han obtenido anteriormente por F. González García (38-41) con muestras Li^{+} y Mg^{++} de montmorillonita de Tidinit y con muestras Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} y K^{+} de la misma procedencia en el citado intervalo de temperaturas. Como ya ha quedado indicado, la disminución de la capacidad de hidratación por tratamiento térmico sin que la red cristalina del silicato haya sufrido alteración, hay que atribuirle, según el citado autor, a la soldadura de las láminas de un modo permanente por interacción con los cationes de cambio parcialmente deshidratados. Estas interacciones, débiles en las condiciones ordinarias, se acentúan al eliminar el agua; en este caso si los cationes de cambio poseen gran capacidad de polarización, la fijación

de las láminas por deshidratación puede llegar a ser permanente, con lo que queda impedida la hidratación interlaminar y se alcanza una situación estructural semejante a la de las miças.

En todos los casos investigados por nosotros, la reducción intensa de la capacidad de hidratación tiene lugar cuando los cationes de cambio tienen campo electrostático intenso y gran capacidad de polarización (Li^+ , Mg^{++} , Ce^{+++} , Zn^{++} , H^+), no presentándose el fenómeno cuando se trata de cationes grandes de campo electrostático débil (Ba^{++} , K^+ , Rb^+).

El fenómeno se da, por otra parte, con análogas características en ambos silicatos, habiendo sido observado además por Greene-Kelly, como se indicó anteriormente, en una muestra de montmorillonita- Li^+ de Wyoming. Los resultados obtenidos por nosotros robustecen el carácter general de las conclusiones obtenidas por los autores citados, que no dependen de las características particulares del material, sino que son inherentes a la constitución y estructura de estos silicatos, pudiendo establecer de una manera general que la capacidad de hidratación de la montmorillonita puede afectarse notablemente por tratamiento térmico a temperaturas inferiores a las de pérdida del agua reticular y que el curso del fenómeno depende de la naturaleza del catión de cambio.

La reducción de la capacidad de hidratación por tratamiento térmico en las condiciones indicadas, afecta a las muestras saturadas con cationes de campo electrostático intenso y gran capacidad de polarización. La hidratación en estas muestras deja de ser reversible porque los espacios interlaminares se hacen inaccesibles al agua. Por el contrario, las muestras saturadas con cationes voluminosos de pequeña capacidad de polarización se rehidratan reversiblemente en todo el intervalo de temperaturas inferior a la pérdida de agua reticular.

El fenómeno no ocurrirá de una manera brusca y total, sino que el número de láminas fijadas aumentará al aumentar la temperatura de tratamiento por aumentar la deshidratación de los cationes de cambio. Paralelamente se observa la reducción en la capacidad de hidratación en ambos materiales, más claramente en el de Tidinit, en el que por comenzar la eliminación de OH reticula-

res a temperaturas más elevadas (400-500°) se muestra en un margen más amplio de temperaturas.

El hecho de que la parte de agua de hidratación más fuertemente ligada sea la unida al catión de cambio, puesto de manifiesto por F. González García (38) y por Gutiérrez Ríos y Martín Vivaldi (41), determina el que las curvas de deshidratación de muestras saturadas con cationes voluminosos presenten una curvatura acentuada en la parte anterior al salto, es decir, en la zona correspondiente a la pérdida de agua de hidratación. En las muestras investigadas por nosotros y no sometidas a tratamiento térmico, la curvatura de esa parte de las curvas aumenta en el orden Ba^{++} , K^+ , Rb^+ , es decir, como disminuye la capacidad de polarización del catión, llegando a presentar un trozo casi horizontal (prácticamente horizontal en la de Rb^+) antes del salto.

Por esta causa, la asíntota correspondiente a la pérdida total del agua de hidratación puede trazarse en las curvas de las citadas muestras con seguridad suficiente para permitir calcular con buena aproximación la cantidad de agua de hidratación y de agua reticular.

Hemos seguido este procedimiento utilizando las curvas de las muestras Ba^{++} , K^+ y Rb^+ no tratadas, Ba^{++} , K^+ y Rb^+ tratadas a 100° y Rb^+ tratada a 200° de montmorillonita de Tidinit y las Ba^{++} y K^+ no tratadas y Ba^{++} a 215° de la de Almería, que reúnen las condiciones requeridas. Los números obtenidos se han referido—para evitar la influencia del distinto contenido de agua de hidratación—a sustancia seca, es decir, privada de su agua de hidratación, pero poseyendo toda su agua reticular. Los datos correspondientes se insertan en las tablas XXII y XXIII.

Se obtienen así los valores medios 3,67 y 4,96 para el agua reticular por 100 grs. de sustancia seca de las muestras de Tidinit y Almería, respectivamente. (El valor teórico aproximado para esta última, calculado por F. González García y J. Martín Vivaldi (56) a partir de la fórmula mineralógica es de 4,88.)

A partir de estos valores y de la pérdida total de agua de las muestras originales homoiónicas de ambos materiales obtenida de los datos de deshidratación, es posible calcular la cantidad de sustancia seca contenida en 100 grs. de cada muestra en las condi-

ciones iniciales (equilibrio con la tensión parcial de vapor de agua del SO_4H_2 al 50 por 100) por aplicación de la fórmula

$$\text{Sustancia seca} = \frac{100(100 - P_t)}{100 - a_r}$$

donde P_t = pérdida total de agua en la curva de deshidratación y a_r = valor para el agua reticular de la muestra sobre sustancia seca, obtenido por el método anterior.

TABLA XXII

Contenido de agua de hidratación y agua reticular de muestras Ba^{++} , K^+ y Rb^+ de montmorillonita de Tidinit (*)

	Ba^{++} (n. t.)	Ba^{++} (100°)	K^+ (n. t.)	K^+ (100°)	Rb^+ (n. t.)	Rb^+ (100°)	Rb^+ (200°)
Asintota	0,1	8,7	5,9	6,6	6,0	6,2	6,2
Pérdida total a 800°	12,4	12,02	9,17	9,9	9,26	10,11	5,72
Sustancia seca en 100 grs	90,9	91,3	94,1	93,4	94,00	93,8	93,8
Agua reticular % sobre muestra en equilibrio con SO_4H_2 50 %	3,30	3,32	3,17	3,30	3,26	3,91	3,52
Agua de hidratación sobre sustancia seca	10,00	9,53	6,27	7,00	6,40	6,61	6,61
Agua reticular sobre sustancia seca	3,58	3,63	3,48	3,64	3,47	4,10	4,10

(*) Las notaciones (n. t.), (100°) y (200°) significan muestras no sometidas a tratamiento térmico previo, tratada a 100° y tratada a 200°, respectivamente.

TABLA XXIII

Contenido de agua de hidratación y reticular de algunas muestras de montmorillonita de Almería

	Ba^{++} (n. t.)	Ba^{++} (215°)	K^+ (n. t.)
Asintota	12,20	12,20	7,80
Pérdida total a 800°	16,56	16,66	12,31
Sustancia seca en 100 gramos	87,80	87,80	92,20
H_2O reticular % sobre muestra en equilibrio con SO_4H_2 50 %	4,36	4,46	4,51
H_2O hidratación sobre sustancia seca	13,90	13,90	8,45
H_2O reticular sobre sustancia seca	4,96	5,05	4,89

Refiriendo a sustancia seca la pérdida total de agua, puede hallarse posteriormente por diferencia con el agua reticular a_r , el agua de hidratación A_s por 100 grs. de sustancia seca, de la muestra problema.

Estos datos permiten trazar la asíntota de las curvas de las muestras en las condiciones originales—equilibrio con SO_4H_2 50 por 100—con bastante aproximación, procedimiento que hemos seguido para determinar la posición de las asíntotas de dichas muestras en las figuras correspondientes.

Las muestras que reducen fuertemente su capacidad de hidratación presentan una gran curvatura—hasta llegar a tener un trozo casi horizontal—en la parte correspondiente a la pérdida de agua de hidratación. Este hecho, atribuido a que tales muestras no recuperan en la rehidratación la parte de agua ligada al catión (la más fuertemente retenida) que pierden en el tratamiento térmico previo, permite trazar las asíntotas de estas curvas con bastante aproximación y determinar con bastante seguridad el agua de hidratación y agua reticular de estas muestras referidas a sustancia seca.

Hemos empleado este procedimiento en las muestras Mg^{++} (300, 360 y 400°), Zn^{++} (300 y 400°), Ce^{+++} (310 y 400°) e H^+ (310 y 400°) de Almería, y en las Mg^{++} (330 y 400°) y Li^+ (300 y 400°) de Tidinit, cuyas curvas reúnen las condiciones indicadas.

Los datos del contenido de agua de hidratación de todas las muestras indicadas se consignan en la tabla XXIV. Se han incluido también a efectos de comparación los valores para muestras Ba^{++} y Rb^+ de Tidinit, y entre paréntesis figuran además los valores aproximados para otras muestras, obtenidos por procedimiento totalmente gráfico en las curvas respectivas.

Como puede deducirse de los datos que anteceden, las muestras H^+ , Zn^{++} , Mg^{++} y Ce^{+++} de montmorillonita de Almería experimentan a 300° una reducción aproximada del 27, 36, 44 y 50 por 100 de su capacidad de hidratación, y las tratadas a 400° una reducción del 50, 56, 67,5 y 62 por 100, respectivamente. Estas reducciones son más importantes aún en las muestras Mg^{++} y Li^+ de Tidinit, que a 300° importan aproximadamente 71 y 75 por 100, y a 400° 84 y 76 por 100, respectivamente. Por el contrario, como

indicamos anteriormente, las muestras Ba^{++} y Rb^{+} de Tidinit conservan (la primera con muy ligera reducción) prácticamente inalterado el contenido de agua de hidratación.

TABLA XXIV

Contenido de agua de hidratación calculada sobre sustancia seca en muestras de Almería y Tidinit, originales y rehidratadas

Tratamiento térmico previo	MONTMORILLONITA							
	Almería				Tidinit			
	Mg ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Ce ⁺⁺⁺	H ⁺	Mg ⁺⁺	Li ⁺⁺	Ba ⁺⁺	Rb ⁺
No tratada.....	18,5	18,06	19,50	18,2	15,00	12,54	10,0	6,4
200°.....	(16,9)	(14,7)	(16,1)	—	—	8,93	8,93	6,6
300°.....	10,34	11,60	—	—	—	3,09	9,30	6,4
310°.....	—	—	9,6	13,4	—	—	—	—
330°.....	—	—	—	—	4,33	—	—	—
360°.....	8,50	—	—	—	—	—	—	—
400°.....	6,00	8,0	7,33	9,05	2,35	2,98	8,93	6,4

Este fenómeno se pone de manifiesto en los registros de *análisis térmico diferencial* de estas muestras.

Las figuras números 15, 16, 17, 18 y 19 contienen las curvas de análisis térmico diferencial de las muestras Mg^{++} y Ba^{++} de Almería originales y sometidas a tratamiento térmico, y las de las muestras Mg^{++} , Li^{+} y K^{+} de Tidinit. En ambos casos, en las muestras Mg^{++} y Li^{+} el pico correspondiente al efecto endotérmico de baja temperatura—pérdida de agua de hidratación—se reduce notablemente al aumentar la temperatura de tratamiento térmico previo, mientras que en las muestras Ba^{++} y K^{+} se conserva prácticamente constante.

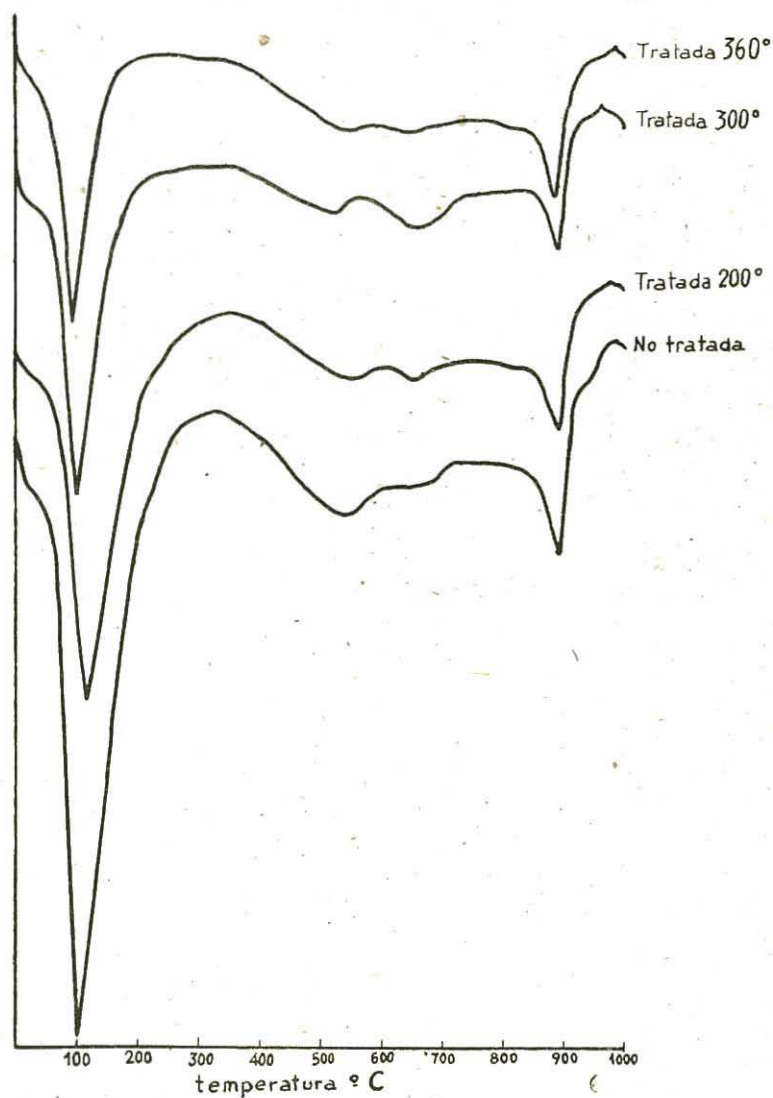


FIG. 15.

Curvas de análisis térmico diferencial de muestras Mg^{++} de montmorillonita de Almería, original y rehidratadas.

A partir de los datos de las curvas pérdida de agua-temperatura y teniendo en cuenta los resultados hallados anteriormente para agua de hidratación, hemos calculado el agua reticular por

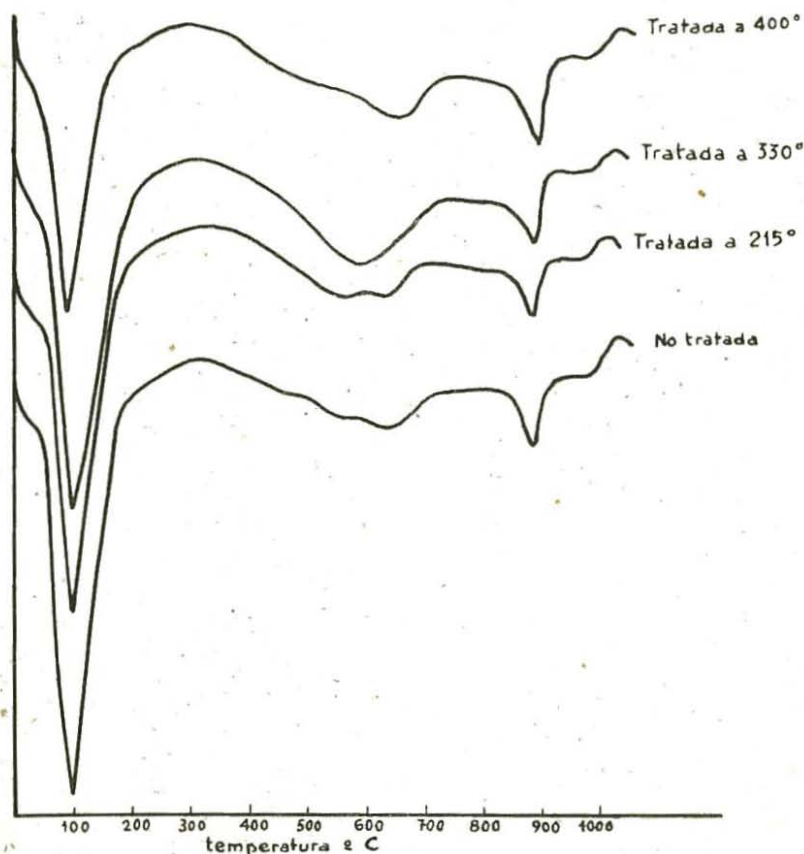


FIG. 16.

Curvas de análisis térmico diferencial de muestras Ba^{++} de montmorillonita de Almería, original y rehidratadas.

100 grs. de sustancia seca de las muestras que reducen fuertemente su capacidad de hidratación. Limitándonos a las muestras tratadas a temperaturas inferiores a 350° —para reducir la interferencia que pudiera representar la eliminación de algunos OH reticu-

lares a temperaturas altas, sobre todo en la de Almería—hemos observado un aumento aparente en el contenido de agua reticular, que llega a importar 0,91 y 0,90 para las muestras de Almería Mg^{++} y Zn^{++} de 300°. En las muestras Mg^{++} y Li^+ a 300° de Tidinit, este aumento importa 0,89 y 0,40. Este aumento apa-

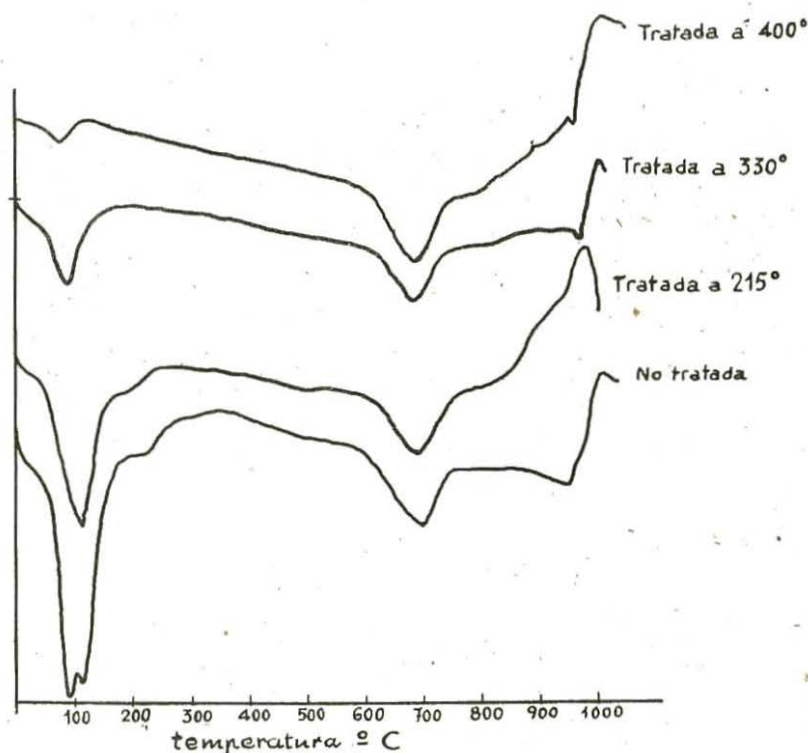


FIG. 17.

Curvas de análisis térmico diferencial de muestras Mg^{++} de montmorillonita de Tidinit, original y rehidratadas.

rente en el contenido de agua reticular no puede atribuirse a ganancias de grupos OH—ya que no los habían perdido las muestras en el tratamiento térmico previo—, y probablemente se deben a que las uniones interlaminares se establecen por cationes solo parcialmente deshidratados. Al obtener las nuevas curvas de deshidratación de las muestras rehidratadas, se establece una gran

diferencia entre el agua recuperada en la rehidratación—agua principalmente intermicelar que se pierde fácilmente a bajas temperaturas—, y el resto del agua unida al catión, muy fuertemente ligada, que se pierde en la zona de temperatura del agua reticular.

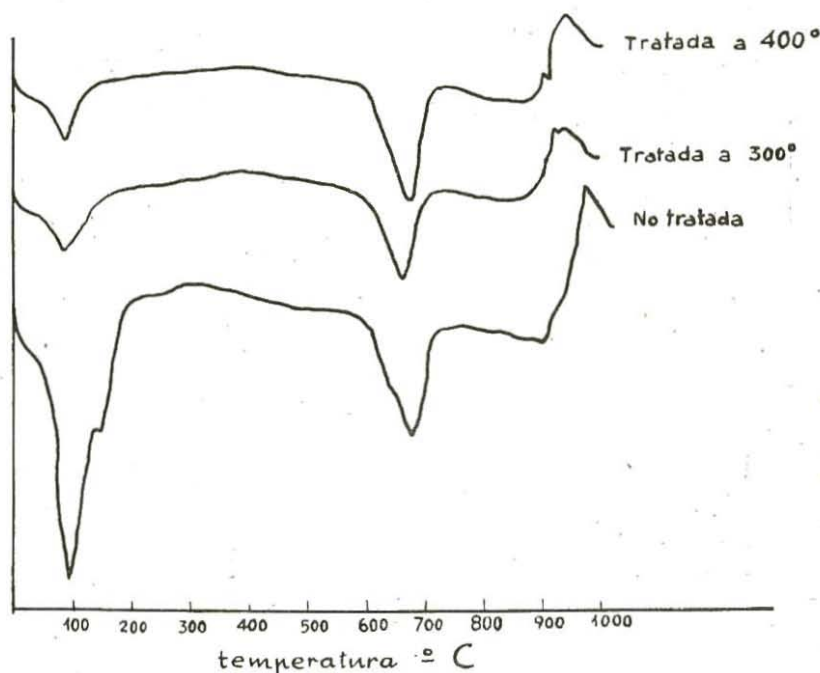


FIG. 18

Curvas de análisis térmico diferencial de muestras Li^+ de montmorillonita de Tidinit, original y rehidratadas.

Cationes cambiables

Es de gran interés examinar la situación de los cationes de cambio en las muestras originales y en las sometidas a tratamiento térmico. La tabla XXV contiene los datos, expresados en mili-equivalentes por 100 grs. de sustancia seca, de cada catión, desplazados por tratamientos repetidos con disolución N. de acetato amónico neutro.

Experimentos previos realizados con muestras Mg^{++} de ambas montmorillonitas calentadas a 100° hasta peso constante y posteriormente rehidratadas, dieron como resultado que estas muestras no experimentan reducción apreciable en su capacidad de hidratación ni en el número de iones cambiables.

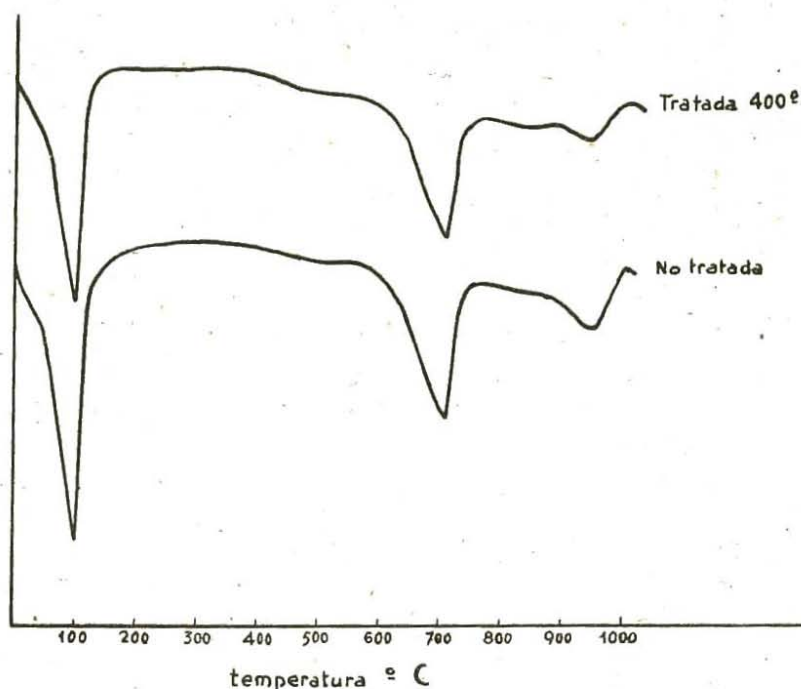


FIG. 19.

Curvas de análisis térmico diferencial de muestras K^{+} de montmorillonita de Tidinit, original y rehidratadas.

Por el contrario, como se deduce de los datos que anteceden, la muestra Mg^{++} de Tidinit tratada a 215° y rehidratada, experimenta una reducción en el número de iones cambiables que importa aproximadamente el 16,7 por 100 de su capacidad total. Esta reducción se acentúa notablemente al aumentar la temperatura de tratamiento, de modo, que a 330 y 400° llega a importar el 77,4 y el 91 por 100. La reducción en la capacidad de hidratación fué, como ya se ha dicho, aproximadamente de 8, 71 y 84 por 100, respectivamente, a las temperaturas indicadas.

TABLA XXV

Cat'ones cambiables de muestras homoiónicas de montmorillonitas de Almería y Tidinit en m. e. q./100 grs. de sustancia seca

Tratamiento térmico previo	MONTMORILLONITA								
	Almería				Tidinit				
	Mg ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Ba ⁺⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Li ⁺	K ⁺	Ba ⁺⁺	Rb ⁺
No tratada.....	112,2	92,0	90,9	85,0	81,2	114,9	75,7	82,5	79,0
200.....	73,9	84,6	—	—	—	—	76,6	80,4	—
215.....	—	—	87,1	76,5	67,6	—	—	—	—
300.....	27,9	51,6	—	—	—	54,6	—	79,1	—
330.....	—	—	81,1	77,4	18,3	—	—	—	—
360.....	21,4	—	—	—	—	—	—	—	—
400.....	7,6	34,7	56,0	58,6	7,3	50,8	72,2	73,2	83,0

Análogamente, la muestra Li⁺ de Tidinit experimenta por tratamiento previo a temperaturas de 300 y 400° reducciones en el número de cationes cambiables que ascienden al 50 y 55 por 100. Su capacidad de hidratación se redujo a 330 y 400° en un 75 y 76 por 100, respectivamente.

Un resultado análogo puede observarse en las muestras Mg⁺⁺ y Zn⁺⁺ de Almería. La primera, por tratamiento térmico previo a 200, 300, 360 y 400°, experimenta una reducción en el número de iones cambiables que asciende a 34, 75, 81 y 93 por 100, respectivamente, del valor para la muestra no tratada. (La reducción en la capacidad de hidratación a las temperaturas citadas fué del 8, 44, 53 y 67,5 por 100, respectivamente.)

La reducción en el número de miliequivalentes de Zn⁺⁺ en situación de cambiable para las muestras tratadas a 200, 300 y 400°, importa 7,9, 43,8 y 62 por 100, respectivamente, respecto a la no tratada. (La reducción en la capacidad de hidratación fué, para dichas temperaturas, de 18, 36 y 56 por 100.)

Por el contrario, las muestras Ba⁺⁺, K⁺ y Rb⁺ de Tidinit apenas experimentan una muy ligera reducción en el número de cationes cambiables en el margen de temperaturas 100-400°, de modo que en las condiciones investigadas, puede considerarse que el

número y situación de cationes cambiables no sufre alteración. Un comportamiento semejante experimentan las muestras Ba^{++} y K^f de Almería, cuyo número de iones cambiables experimentan sólo una ligera reducción a temperaturas inferiores a 300° . A más alta temperatura la marcha del fenómeno se complica por interferir la pérdida de algunos OH reticulares que, como se indicó anteriormente, ocurre a temperaturas notablemente más bajas que en las de Tidinit. A este hecho hay que atribuir la fuerte reducción en el número de cationes cambiables de estas muestras a 400° .

Por consiguiente, puede establecerse, con carácter general, que muestras de montmorillonita sometidas a tratamiento térmico a temperaturas inferiores a las de eliminación del agua reticular y saturadas con cationes voluminosos de campo electrostático débil, es decir, aquellas que se rehidratan reversiblemente después de este tratamiento, no experimentan reducción importante en el número y situación de cationes cambiables. Por el contrario, las muestras saturadas con cationes de campo electrostático intenso y gran capacidad de polarización, experimentan en las mismas condiciones de tratamiento una reducción progresiva en el número de iones cambiables que es, en general, paralela a la pérdida de su capacidad de hidratación; si bien no pueden esperarse valores enteramente análogos en ambos fenómenos, ya que la situación del agua de hidratación no depende exclusivamente del catión de cambio (41) y, por consiguiente, su variación con el tratamiento térmico no depende exactamente de los mismos factores que la situación de los cationes cambiables.

La disminución del número de cationes cambiables por tratamiento térmico hay que atribuirla a la constitución de las referidas uniones interlaminares por fuerte interacción entre la superficie negativamente cargada de las láminas y los cationes de cambio, cuando el sistema, y en especial estos últimos, alcanzan cierto grado de deshidratación. Los cationes empleados en la constitución de estas uniones deben quedar fijados de un modo permanente, con lo cual no serán fácilmente desplazados por otros en medio acuoso. Esta debe ser la causa de la disminución constante en el número de cationes desplazables por disolución de sal amónica,

que se acentúa al aumentar la temperatura de tratamiento conforme aumenta el número de láminas fijadas.

Probablemente esta situación no es enteramente equivalente en todos los cationes, como se muestra por el hecho de que en la rehidratación cierto número de ellos se rehidratan nuevamente y se comportan como cationes cambiables, en tanto que otros quedan fijados permanentemente entre las láminas. Con esta idea están de acuerdo los datos de rayos X que sugieren un fenómeno de interstratificación.

Aunque por esta circunstancia no pueden sacarse conclusiones respecto al grado de hidratación residual de los cationes fijados entre las láminas, resulta evidente que ésta debe relacionarse con el aumento aparente de agua reticular que hemos observado en las muestras que reducen fuertemente su capacidad de hidratación. Hecha la salvedad anterior, hemos calculado a partir de dicho aumento y del número de iones que en cada caso quedan fijados entre las láminas, que la hidratación media de iones Mg^{++} en ambas montmorillonitas cuando comienzan a aparecer las uniones interlaminares, es de 1 a 1,5 moléculas de agua por catión, mientras que en la muestra Zn^{++} de Almería resulta del orden de 3 a 6 moléculas por catión. Este resultado está de acuerdo con el hecho de que para las mismas temperaturas la reducción de capacidad de hidratación y del número de cationes cambiables es considerablemente menor en la muestra Zn^{++} que en la Mg^{++} , ya que los cationes Zn^{++} , menos deshidratados, pueden por esta circunstancia restablecer más fácilmente las condiciones iniciales en el proceso de rehidratación.

Retención de etilenglicol

Como indicamos anteriormente, los espacios interlaminares de la montmorillonita son accesibles a diversos líquidos dipolares orgánicos, monoalcoholes, glicoles, etc., con los cuales forma complejos que tienen una notable estabilidad bajo desecación y en presencia de aire húmedo. Estos complejos corresponden a la formación de solvatos conteniendo cierto número de capas monomoleculares entre las láminas que dependen, entre otros factores, de un modo principal, de la naturaleza del líquido empleado.

Tienen especial interés los complejos montmorillonita-etilenglicol, que como se ha comprobado ampliamente por diversos investigadores, tienen lugar por formación de una doble capa monomolecular entre las láminas, además de la solvatación de la superficie externa del silicato. Dado el gran desarrollo superficial interno de la montmorillonita, la mayor parte del etilenglicol retenido corresponde a la solvatación interlaminar. La formación de estos complejos lleva consigo el desplazamiento del espaciado (001) al valor 17,1 Å, que corresponde al solvato de dos capas monomoleculares citadas, cada una de las cuales tiene un espesor aproximado de 3,85 Å.

Para la formación de este solvato se necesitará una cantidad determinada de etilenglicol. Dyal y Hendricks han encontrado para diversas montmorillonitas americanas valores alrededor de 0,25 grs. de etilenglicol por gramo de silicato.

Como la superficie laminar total calculada para una célula elemental de dimensiones $a = 5,25$ Å y $b = 9,20$ Å y de composición media $[Al_{1,67}^{3+} Mg_{0,33}^{++}] Si_4^{4+} O_{10} (OH)_2$ (peso unidad 360 grs.), resulta de unos 810 m²/gr., es posible calcular la cantidad de etilenglicol necesaria para cubrir un m² de superficie, y el área de la molécula de glicol, sobre la base de formación de un solvato de dos capas. Estos valores son $3,1 \times 10^{-4}$ grs. de glicol por m² y 33×10^{-16} cm², respectivamente.

Este último requiere que la molécula de glicol esté situada—como se indicó anteriormente—de forma que sus dos C y O estén en contacto con la superficie laminar, de acuerdo con las deducciones de Bradley (45).

Teniendo en cuenta estos datos, la medida de la capacidad de retención de etilenglicol de una montmorillonita puede servir para medir la superficie total por gramo, dividiendo la cantidad en gramos de etilenglicol retenido por gramo de silicato, por el factor indicado ($3,1 \times 10^{-4}$). Dyal y Hendricks (52) han descrito este procedimiento y lo han aplicado a la determinación de superficie de diversas muestras de montmorillonitas americanas. Por otra parte, como, según han probado los mismos autores, la medida del etilenglicol retenido por la muestra calentada a 600° da un valor para la superficie externa análogo al obtenido por el método

B. E. T. (63), el procedimiento se emplea para medir por diferencia la superficie interna del silicato.

Otros silicatos laminares muestran grandes diferencias con los del grupo de la montmorillonita respecto a la retención de etilenglicol. Una moscovita investigada por nosotros retiene una cantidad de etilenglicol correspondiente a una superficie de 50 m^2 (superficie externa). Diversos minerales micáceos investigados por Dyal y Hendricks retienen cantidades de cuatro a diez veces menores que la montmorillonita, lo que revela que la solvatación debe estar principalmente restringida a la superficie externa. Los valores de retención de etilenglicol pueden emplearse como un índice en el estudio analítico de silicatos laminares.

Hemos investigado la capacidad de retención de etilenglicol de las muestras homoiónicas de montmorillonita de Tidinit y Almería, originales y sometidas a tratamiento térmico y rehidratación, siguiendo el procedimiento de Dyal y Hendricks (52), descrito en la primera parte de este trabajo. Las tablas XXVI a XXIX contienen los resultados encontrados para ambos materiales. En ellas se han incluido también los datos para el espaciado (001) de los solvatos correspondientes, obtenidos del examen por rayos X de las muestras respectivas.

Las curvas de desorción obtenidas son en todos los casos del mismo tipo, y por razones de simplicidad solamente se representan en las figuras números 20 y 21 las correspondientes a dos series de muestras de distinto comportamiento: las muestras Mg^{++} y K^+ de Almería.

TABLA XXVI

Retención de etilenglicol de muestras Mg^{++} , Li^{+} y Ba^{++} , originales y rehidratadas de montmorillonita de Tidinit

Cación		TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO						
		No tratada	100°	200°	215°	300°	330°	400°
Mg^{++}	E. G. fijado grs/gr.	0,1866			0,1560		0,1366	0,0912
	d (001) Å... ..	16,91			17,34		17,34	9,38
	Núm. capas... ..	2			2		2	17,1*
Li^{+}	E. G. fijado grs/gr.	0,2078				0,1281		0,1049
	d (001) Å... ..	17,34				17,34		17,34
	Núm. capas... ..	2				2		2
Ba^{++}	E. G. fijado grs/gr.	0,2093	0,2092	0,2081		0,2089		0,2051
	d (001) Å... ..	16,91	—	—		—		16,91
	Núm. capas... ..	2	—	—		—		2

* Muy difusa.

TABLA XXVII

Retención de etilenglicol de muestras K^{+} y Rb^{+} , originales y rehidratadas de montmorillonita de Tidinit

Cación		TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO				
		No tratada	100°	200°	300°	400°
K^{+}	E. G. fijado grs/gr.	0,1123	0,1118	0,1161	0,1158	0,1089
	d (001) Å... ..	13,62	—	—	—	13,68
	Núm. capas... ..	1	—	—	—	1
Rb^{+}	E. G. fijado grs/gr.	0,0987	0,0897	0,0895	0,0898	0,0923
	d (001) Å... ..	14,3	—	—	—	13,48
	Núm. capas... ..	1	—	—	—	1

TABLA XXVIII

Retención de etilenglicol de muestras Mg⁺⁺, Zn⁺⁺ y Ce⁺⁺⁺, originales y rehidratadas de montmorillonita de Almería

Cación		TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO					
		No tratada	100°	200°	300°	360°	400°
Mg ⁺⁺	F. G. fijado grs/gr.	0,2245		0,2341	0,2003	0,1758	0,1659
	<i>d</i> (001) Å... ..	17,33		16,91	17,33	—	{ 16,91 9,38*
	Núm. capas... ..	2		2	2	—	2
Zn ⁺⁺	E. G. fijado grs/gr.	0,2336	0,2212	0,2130	0,2047		0,1709
	<i>d</i> (001) Å... ..	16,53	—	—	16,72		16,91
	Núm. capas... ..	2	—	—	2		2
Ce ⁺⁺⁺	E. G. fijado grs/gr.	0,2349	0,2295	0,2189	0,1960		0,1381
	<i>d</i> (001) Å... ..	17,38	—	—	17,14		{ 9,38 17*
	Núm. capas... ..	2	—	—	2		2

* Difusas

TABLA XXIX

Retención de etilenglicol de muestras H⁺, Ba⁺⁺ y K⁺, originales y rehidratadas de montmorillonita de Almería

Cación		TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO					
		No tratada	200°	215°	300°	330°	400°
H ⁺	E. G. fijado grs/gr.	0,2170	0,1981		0,1907		0,1540
	<i>d</i> (001) Å... ..	16,53	—		—		16,53
	Núm. capas... ..	2	—		—		* 2
Ba ⁺⁺	E. G. fijado grs/gr.	0,2306		0,2171		0,2044	0,1614
	<i>d</i> (001) Å... ..	16,91		—		—	16,91
	Núm. capas... ..	2		—		—	2
K ⁺	E. G. fijado grs/gr.	0,1076		0,0956		0,0956	0,0984
	<i>d</i> (001) Å... ..	13,22		—		13,22	(1)
	Núm. capas... ..	1		—		1	—

* Difusión a 9,8 Å.—(1) No se observa *d* (001).

Como puede comprobarse del examen de los datos de las tablas que anteceden y queda también claramente de manifiesto en la figura número 20, relativa a la muestra Mg^{++} de Almería, todas las muestras que reducen fuertemente su capacidad de hidratación y el número de cationes cambiables por tratamiento térmico, experimentan también una reducción apreciable en la capacidad de re-

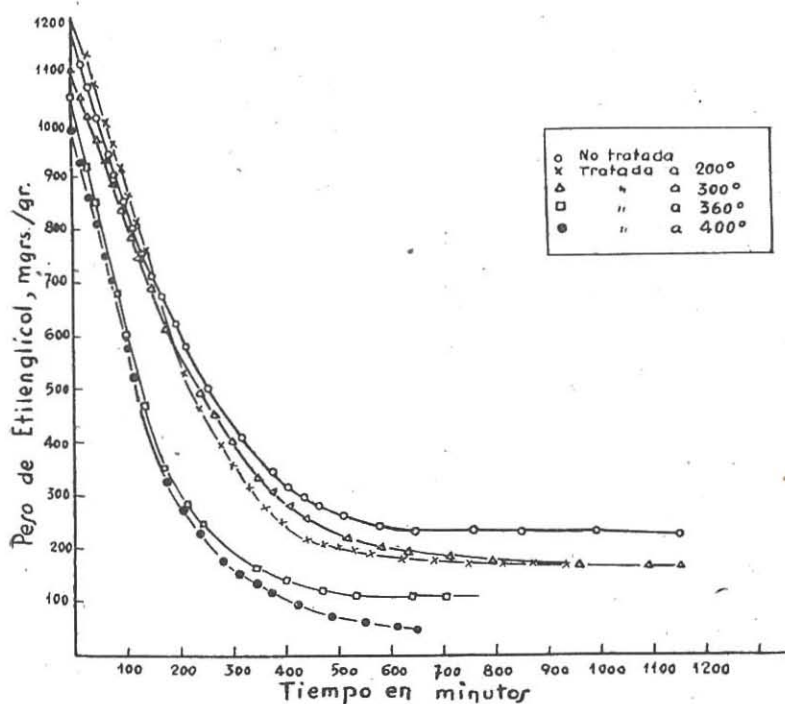


FIG. 20.

Isotermas de desorción de etilenglicol de muestras Mg^{++} de montmorillonita de Almería, original y rehidratadas.

tención de etilenglicol, que se acentúa, como en aquellos casos, al aumentar la temperatura de tratamiento térmico previo.

Sin embargo, sin ninguna excepción, se deduce de los datos obtenidos, que la reducción en la capacidad de retención de etilenglicol es siempre inferior a la de capacidad de hidratación y de cationes cambiables.

Concretamente, las muestras Mg^{++} de Tidinit tratadas a 330 y 400° reducen su capacidad de retención de etilenglicol en un 26 y 51 por 100 respecto a la no tratada, mientras las reducciones en la capacidad de hidratación fueron, como ya se indicó, de 71 y 84 por 100, y las de cationes cambiables de 77,4 y 91 por 100.

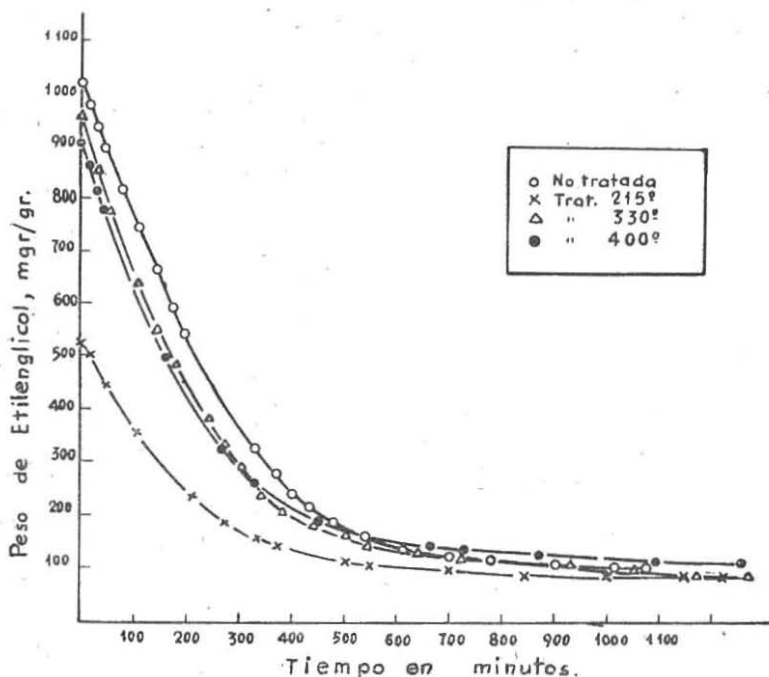


FIG. 21.

Isotermas de desorción de etilenglicol de muestras K^+ de montmorillonita de Almería, original y rehidratadas.

Las muestras Li^+ de Tidinit tratadas a 330 y 400° reducen su capacidad de retención de etilenglicol en un 38 y 49 por 100, respectivamente, con respecto a la no tratada, mientras las reducciones de capacidad de hidratación fueron de 75 y 76 por 100, y las de cationes cambiables de 50 y 55 por 100 para las mismas temperaturas.

Estas muestras no habían experimentado prácticamente pérdida de OH reticulares a dichas temperaturas, como se expuso anteriormente.

Las muestras Mg^{++} de Almería, tratadas a 300, 360 y 400° reducen su capacidad de etilenglicol en 10,8, 21,7 y 26,1 por 100, respectivamente, respecto a la no tratada, mientras que la hidratación se redujo en 44, 53 y 67,5 por 100, y el número de cationes cambiables en 75, 80,9 y 93,2 por 100 a las respectivas temperaturas.

Las muestras Zn^{++} de Almería, tratadas a 300 y 400°, redujeron la retención de etilenglicol en 12,4 y 27,9 por 100, mientras que la reducción en la hidratación ascendió a 36 y 56 por 100, y la del número de cationes cambiables a 43,8 y 62,1 por 100, respectivamente.

Las muestras Ce^{+++} de Almería, tratadas a 300 y 400°, redujeron la retención de etilenglicol en 16,5 y 41,2 por 100, mientras que la hidratación disminuyó en 50 y 62 por 100 en las mismas condiciones.

Análogamente, la muestra de Almería H^{+} por tratamiento térmico a 300 y 400° redujo la capacidad de retención de etilenglicol en 12 y 29 por 100, mientras la hidratación lo fué en 26,3 y 50 por 100, respectivamente. Aunque la muestra de Almería ha perdido probablemente algunos OH reticulares a 400°, el fenómeno de reducción se da también, como ha quedado de manifiesto, a temperaturas de 300°, e incluso de 200°, a que se investigaron algunas muestras, como puede verse en las tablas anteriores.

Puede establecerse, por consiguiente, de una manera general, que las muestras que reducen fuertemente su capacidad de hidratación y el número de cationes cambiables por tratamiento térmico a temperatura inferior a la de eliminación de OH reticulares, experimentan una reducción en la capacidad de retención de etilenglicol, que se acentúa también al aumentar la temperatura de tratamiento, pero que es considerablemente menor a la de aquellas propiedades.

Este último hecho lo atribuimos a que algunas uniones interlaminares formadas en el tratamiento térmico previo son nuevamente alteradas por la entrada de las moléculas de etilenglicol que restablecen las condiciones originales, abriendo el espaciado interlaminar nuevamente hasta el límite que corresponde a la forma-

ción del solvato de dos capas, hecho que viene determinado por el carácter fuertemente polar de dicha molécula.

Como el fenómeno de deshidratación no habría afectado probablemente de un modo equivalente a todos los cationes, como indicamos anteriormente, y en consecuencia, no son igualmente fuertes todas las uniones interlaminares, la reapertura de las láminas por el etilenglicol afectará preferentemente a las más débiles, es decir, a aquellas uniones en que la deshidratación fué menor.

Esta reapertura de algunas uniones interlaminares en las muestras tratadas térmicamente, debe ocasionar un aumento en el número de cationes en situación de cambiables, respecto a la misma muestra antes de la solvatación con etilenglicol. Hemos realizado esta determinación en la muestra Mg^{++} de Tidinit tratada a 330° , que como se consignó en la tabla XXV tenía 18,3 m. e. q. de Mg^{++} cambiabile por 100 grs. de sustancia seca, número que aumenta en la muestra solvatada con etilenglicol a 45,3 m. e. q. por 100 grs. (referido también a sustancia seca), lo cual es una comprobación del fenómeno indicado.

Como se indica en las tablas XXVI a XXVIII, el espaciado (001) en las citadas muestras, no tratadas y en las tratadas hasta temperaturas de 360° , es del orden de 17 Å, es decir, el que corresponde al solvato de dos capas. Por consiguiente, en todos los casos anteriores de los cationes citados, la solvatación, si se realiza, tiene lugar con formación de las dos capas entre las láminas. Aquellas láminas tan fuertemente unidas que no son accesibles al etilenglicol quedan probablemente sin solvatar. Como el número de éstas es mayor al aumentar la temperatura de tratamiento térmico previo, la reflexión correspondiente (001) se hace más débil y difusa en este mismo sentido, efecto que se manifiesta ya en algunas muestras tratadas a $300-330^{\circ}$ (Mg^{++} -Tidinit, Li^{+} -Tidinit, Zn^{++} -Almería).

Este efecto se acentúa notablemente en las muestras tratadas a 400° , en las que el número de láminas soldadas debe de ser considerable, y donde al lado del espaciado de 17 Å aparece en casi todos los casos un espaciado de 9,38 Å correspondiente a láminas soldadas, fenómeno que se presenta tanto en la muestra de Tidinit como en la de Almería.

Las muestras Ba^{++} , K^{+} y Rb^{+} de Tidinit no experimentan re-

ducción sensible en la capacidad de retención de etilenglicol, ni siquiera por tratamiento térmico previo a 300 y 400°. Estas muestras presentaban, como se recordará, un comportamiento semejante en su capacidad de hidratación y número de cationes cambiables, propiedades que no sufrían alteración práctica a 100, 200, 300 y 400°.

Un comportamiento general semejante puede observarse en las muestras K^+ y Ba^{++} de Almería, la primera de las cuales no experimenta reducción apreciable por tratamiento hasta 330° en la capacidad de retención de etilenglicol, y la segunda sufre una disminución muy pequeña de esta propiedad. Este resultado se pone también de manifiesto en la figura núm. 21.

Este comportamiento general de las muestras saturadas con Ba^{++} , K^+ y Rb^+ está de acuerdo con su rehidratación reversible y constancia práctica del número de iones cambiables y es una confirmación de que en las condiciones investigadas no ocurre la fijación de las láminas.

Los espaciados (001) son, como era de esperar, del orden de 17 Å para las muestras Ba^{++} , correspondientes a la formación del solvato de dos capas.

Un hecho importante interesa señalar a este respecto en el comportamiento de las muestras saturadas con los cationes monovalentes K^+ y Rb^{++} . Como puede observarse en la tabla XXVII, las muestras K^+ y Rb^+ de Tidinit, tanto la original como las sometidas a tratamiento térmico, retienen en la formación del solvato estable una cantidad de etilenglicol que es muy aproximadamente la mitad de la retenida por las muestras no tratadas y saturadas con los cationes Mg^{++} , Zn^{++} , H^+ , Ba^{++} , etc. Este número se conserva además prácticamente constante, con independencia del tratamiento térmico incluso a temperaturas de 400°. Análogamente se comporta la muestra K^+ de Almería.

Como se indicó anteriormente, estas muestras no experimentan por el tratamiento térmico previo en las condiciones investigadas, reducción apreciable en su capacidad de hidratación ni en el número de cationes en situación de cambiables, resultados que son especialmente claros y manifiestos en el caso de la muestra K^+ y sobre todo Rb^+ de Tidinit, cuya capacidad de hidratación y nú-

mero de cationes cambiables son prácticamente constantes en todo el margen de temperaturas de 100-400°.

En consecuencia, la superficie interlaminar no experimenta alteración en cuanto a accesibilidad por el agua y etilenglicol por el tratamiento citado.

La cantidad de etilenglicol retenido por estas muestras para la formación del solvato estable, da, sin embargo, para la superficie total, si se admite la formación del solvato de dos capas, un valor que es aproximadamente la mitad del que se obtiene para las muestras no tratadas Mg^{++} , Ba^{++} , etc.

Estas consideraciones sugieren la formación en las muestras K^+ y Rb^+ de solvatos con una sola capa monomolecular de etilenglicol situada entre las láminas, sugerencia que se confirma plenamente por consideración de los espaciados (001) de las muestras correspondientes. Los diagramas respectivos dan para las muestra K^+ de Tidinit y Almería los valores 13,68 y 13,22 Å, que corresponden casi exactamente al complejo con una sola capa monomolecular ($9,4 + 3,85 = 13,25$ Å). En la muestra Rb^+ el valor es ligeramente más alto (14,3 Å), pero la cantidad de etilenglicol retenida corresponde al complejo con una sola capa monomolecular.

Probablemente pueden atribuirse también a la formación de solvatos con una sola capa los resultados obtenidos por Brown (64), de que la montmorillonita Tl^+ da por tratamiento con glicerol un espaciado (001) de 14 Å.

Hendricks y Dyal (54) han obtenido también, como se indicó anteriormente, para la capacidad de retención de etilenglicol de diversas muestras K^+ de montmorillonitas americanas, valores muy inferiores—en algunos casos aproximadamente la mitad—a los que dan las respectivas muestras H^+ , Ca^{++} y Na^+ .

Los autores citados atribuyen estos resultados a una inhibición de la retención de etilenglicol por el potasio, relacionada con la fijación de este catión por la montmorillonita, que dependería de la historia del secado de las muestras. No se citan diagramas de rayos X.

En nuestras investigaciones no hemos podido comprobar esta inhibición ni fijación. A pesar de que en el tratamiento térmico previo algunas muestras se calentaron progresivamente durante

diez-veinticuatro horas (hasta peso constante) a cada una de las temperaturas de 100, 200, 300 y 400°, las muestras conservaron prácticamente inalterada su capacidad de hidratación, número de miliequivalentes de K^+ cambiabile y retención de etilenglicol. Los resultados son completamente análogos en la muestra Rb^+ , para cuyo catión no son de esperar fenómenos de fijación.

En consecuencia, estimamos que independientemente de la fijación de K^+ que pueda darse en algunos materiales para ciertas condiciones de tratamiento, la gran diferencia en la capacidad de retención de etilenglicol de estas muestras y de las de Rb^+ , respecto a las saturadas con otros cationes, se debe a que la solvatación ocurre con formación de una capa monomolecular entre las láminas, como se pone de manifiesto, por otra parte, en los correspondientes diagramas de rayos X.

Teniendo en cuenta la formación del solvato de una sola capa monomolecular, la medida de la cantidad de etilenglicol retenido por muestras de montmorillonita saturadas con K^+ y Rb^+ , puede utilizarse como índice para la medida de la superficie total de las muestras, con tal que el divisor utilizado (cantidad de etilenglicol necesaria para cubrir un m^2 de superficie) sea la mitad ($0,5 \times 3,1 \times 10^{-4}$) que en el caso de los cationes Mg^{++} , Ba^{++} , etc.

Estos hechos ponen además de manifiesto que, como en el fenómeno de la hidratación, no se puede despreciar la influencia de la naturaleza del catión de cambio en la clase de complejos formados cuando se solvata la montmorillonita con líquidos orgánicos de los tipos indicados.

CONCLUSIONES

La deshidratación de los silicatos de la serie isomorfa montmorillonita-beidellita, por tratamiento térmico a temperaturas inferiores a las de eliminación de los OH constituyentes de la red cristalina del silicato, puede tener lugar con carácter irreversible.

— Se robustecen las conclusiones obtenidas por uno de nosotros y se establece con carácter general que la deshidratación irreversible de estos silicatos por el tratamiento indicado, es característica de las muestras saturadas con cationes de cambio de

campo electrostático intenso y gran capacidad de polarización, y que el fenómeno no depende de los caracteres particulares del material empleado, sino que es inherente a la constitución de este grupo de silicatos.

— Las muestras saturadas con cationes voluminosos, de campo electrostático débil, se rehidratan reversiblemente en todo el intervalo de temperaturas inferior a la pérdida de los OH de la red cristalina.

— La deshidratación irreversible por tratamiento térmico de las muestras saturadas con cationes de intenso campo electrostático, se debe—de acuerdo con la sugerencia de uno de nosotros— a la fijación de las láminas cristalinas del silicato por fuerte interacción de su superficie negativamente cargada con los cationes de cambio, lo cual resulta ampliamente comprobado por la trascendencia de la nueva situación alcanzada en las propiedades físico-químicas más características de estos silicatos.

— La fijación de las láminas en las muestras indicadas se acentúa al aumentar la temperatura de tratamiento previo y tiene lugar en proporción que depende en cada caso de las características del catión de cambio.

— Los cationes empleados en la constitución de las uniones interlaminares, quedan en situación de no cambiables, con lo que se alcanza una situación estructural semejante a la de las micas.

— Las muestras que experimentan la deshidratación irreversible sufren por esa causa una disminución paralela en el número de cationes cambiables, que se acentúa—como la pérdida de capacidad de hidratación—al aumentar la temperatura de tratamiento previo, y cuya importancia depende de las características del catión de cambio.

— Las uniones interlaminares se hacen efectivas antes de que los cationes de cambio se encuentren totalmente deshidratados. En la nueva situación los cationes fijados interlaminarmente conservan, por esta causa, una cierta cantidad de agua de hidratación que depende del tratamiento térmico y de la naturaleza del catión de cambio.

— Este agua, muy fuertemente ligada a los cationes, se pierde a temperaturas más altas que el agua recuperada en la rehi-

dratación, circunstancia que determina un aumento aparente en el contenido de agua reticular de las muestras respectivas.

— Las muestras saturadas con cationes de cambio de campo electrostático débil, no experimentan reducción apreciable en el número de cationes cambiables por el tratamiento indicado.

— Las muestras saturadas con cationes de cambio de intenso campo electrostático, es decir, aquellas que reducen fuertemente su capacidad de hidratación y número de cationes cambiables, experimentan también por el indicado tratamiento térmico una disminución en su capacidad de solvatación con etilenglicol, que, como la de aquellas propiedades, se acentúa al aumentar la temperatura de tratamiento.

— En todos los casos la disminución de la capacidad de retención de etilenglicol de las muestras respectivas es inferior a las disminuciones de la capacidad de hidratación y del número de cationes cambiables.

— La solvatación con etilenglicol—que se realiza principalmente en los espacios interlaminares—puede afectar a algunas de las láminas fijadas—las más débilmente ligadas—, con reapertura del espaciado interlaminar y solvatación de las mismas con arreglo a las características de estos silicatos.

— En las láminas más fuertemente fijadas queda impedida la solvatación con etilenglicol, de un modo análogo a lo que tiene lugar con el fenómeno de la hidratación.

— Las muestras saturadas con cationes de campo electrostático débil, es decir, aquellas que no reducen apreciablemente su capacidad de hidratación y número de cationes cambiables por el tratamiento térmico, tampoco experimentan reducción apreciable en su capacidad de retención de etilenglicol por dicho tratamiento.

— La capacidad de solvatación con etilenglicol de los silicatos de la serie isomorfa montmorillonita-beidellita, depende estrechamente, como ocurre con el fenómeno de la hidratación, de la naturaleza de los cationes de cambio.

— Las muestras saturadas con los cationes Mg^{++} , Zn^{++} , Ba^{++} , Ce^{+++} , H^{+} , Li^{+} , retienen en la formación del complejo estable, una cantidad de etilenglicol que corresponde a la formación de un solvato con dos capas monomoleculares entre las lámi-

nas. Estas muestras dan, en efecto, por rayos X un espaciado fundamental de 17 Å que corresponde, según Bradley y Mc Ewan, al solvato de dos capas.

— Las muestras saturadas con cationes voluminosos monovalentes (K^+ , Rb^+), retienen para la formación del complejo estable, una cantidad de etilenglicol que corresponde a la formación del solvato conteniendo una sola capa monomolecular entre las láminas del silicato, lo que está de acuerdo con los datos de rayos X que dan para estas muestras un espaciado de 13,2 Å que corresponde al solvato con una sola capa.

INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLÓGIA VEGETAL

Secciones de Sevilla y Granada.

RESUMEN

Continuando investigaciones de uno de nosotros publicadas en trabajos anteriores, se ha realizado un extenso estudio por métodos químicos, fisicoquímicos y difracción de rayos X, acerca de la influencia de la naturaleza del material, cationes de cambio y temperatura de tratamiento sobre la deshidratación reversible e irreversible de la montmorillonita.

Las muestras de montmorillonita saturadas con cationes de campo electrostático intenso y gran capacidad de polarización (Li^+ , Mg^{++} , Zn^{++} , Ce^{+++} , H^+) se deshidratan irreversiblemente por calentamiento a temperaturas inferiores a las de eliminación de los OH reticulares.

Las muestras saturadas con cationes de campo electrostático débil (Ba^{++} , K^+ , Rb^+) se deshidratan reversiblemente en las mismas condiciones de tratamiento).

La deshidratación irreversible de las muestras de la primera clase citada se debe a la fijación de las láminas por los cationes de cambio deshidratados, alcanzándose una situación estructural semejante a la de las micas. Paralelamente estas muestras experimentan una fuerte reducción en el número de cationes cambiables y en la capacidad de retención de etilenglicol.

Se estudia la dependencia de estas reducciones con la temperatura, grado de deshidratación, clase de cationes cambiables y otros factores.

Las muestras saturadas con cationes de la segunda clase citada no sufren por el indicado tratamiento reducción alguna sensible en su capacidad de hidratación, número de cationes cambiables ni retención de etilenglicol.

La retención de etilenglicol por la montmorillonita depende, como su capacidad de hidratación, de la naturaleza de los cationes de cambio. Las muestras saturadas con los cationes Mg^{++} , Zn^{++} , Ba^{++} , Ce^{+++} , Li^+ , H^+ , forman solvatos conteniendo dos capas monomoleculares de glicol entre las láminas del sili-

cato, con un espaciado (001) de 17 Å. Las muestras saturadas con los cationes K^+ o Rb^+ dan solvatos conteniendo una sola capa monomolecular de glicol entre las láminas, con un espaciado (001) de 13,2 Å.

La totalidad de los diagramas de rayos X de las muestras investigadas serán discutidos en otra publicación independiente.

SUMMARY

As a continuation to investigations published in some previous works a extensive study by chemical, physicochemical and X-Ray diffractions methods about reversible and irreversible dehydration of montmorillonite, has been carried out. The influence of matherial, exchangeable cations and temperature on the irreversible dehydration and other properties of the montmorillonite have been considered.

Samples of montmorillonite saturated with cations having an intense electrostatic field (Li^+ , Mg^{++} , Zn^{++} , Ce^{+++} , H^+) show irreversible dehydration by thermal treatment at temperatures below to those producing the loss of the reticular OH. On the contrary, samples saturated with voluminous cations having a small electrostatic field (Ba^{++} , K^+ , Rb^+ , etc.) show reversible dehydration by the same treatment.

The relationship of the exchangeable cations to temperature and intensity of the irreversible dehydration, has been studied.

Irreversible dehydration produces the fixation of the sheets by interaction with the partially dehydrated exchangeable cations. By this mean, a structural situation like as the micas is reached.

Irreversible dehydration of the above mentioned samples reduces strongly the amount of exchangeable cations and the ethylene glicol retention capacity.

The relationship of these reductions to temperature of thermal treatment, dehydration grade of the samples, kind of exchangeable cations and other factors, are briefly discussed.

Samples showing reversible dehydration reduce neither the amount of exchangeable cations nor the ethylene glicol retention.

Ethylene glicol retention by montmorillonite depends —as the hydration capacity— on the kind of the exchangeable cations. Adsorption complexes formed by Mg^{++} , Zn^{++} , Ba^{++} , Ce^{+++} , Li^+ , or H^+ montmorillonites, contain two monomolecular layers of ethylene glicol between the structural sheets of the clay mineral. Complexes formed by K^+ or Rb^+ montmorillonites, contain one monomolecular layer of ethylene glicol between the structural sheets. These conclusions are confirmed by X-Ray and ethylene glicol retention dates.

X-Ray diffractions diagrams of all thermal treated and original samples will be considered in another work.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) HOFMANN, U., ENDELL, K. y WILM, D. 1933. Kristalstruktur und Quellung von montmorillonite. Z. Kristall, 86, 340.
- (2) MARSHALL, C. E. 1936. Layer lattices and the Base-exchange clays. Z. Kristall, A 91, 433.
- (3) ROSS, C. S. y HENDRICKS, S. B. 1945. Minerals of the montmorillonite group. U. S. Depart. Int. (Geol. Surv.), Washington.
- (4) STEVENS, R. E. 1942-45. Contributions to Geochemistry. U. S. Geol. Surv. Bull. 950: 101.
- (5) Mc EWAN D. M. C. 1949. Conferencias publicadas en Anales de Edafología y Fisiol. Veg. VIII, 639.
- (6) GUTIÉRREZ RÍOS, E. y GONZÁLEZ GARCÍA, F. 1948. Sobre la serie isomorfa montmorillonita-beidellita. Anales de Edaf. y Fisiol. Veg. VII, 605.
- (7) GIESEKING, J. E. 1939. Mechanism of cation exchange in the montmorillonite-beidellite-nontronite type of clay minerals. Soil. Sci. 47, 1.
- (8) HENDRICKS, S. B. 1941. Base exchange of the clay minerals montmorillonite for organic cations and its dependence upon absorption due to van der Waals forces. Jour. Phys. Chem. 45, 65.
- (9) ———, NELSON, R. A. y ALEXANDER, L. T. 1940. Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. J. Am. Chem. Soc. 62, 1457.
- (10) WIEGNER, G. y JENNY, H. 1927. Über Basenaustausch an Permutiten Kolloid Z. 43, 268.
- (11) VAGELER, P. y WOLTERS DORF, J. 1930. Beiträge zur Frage des Basenaustausches und der Aziditäten. Z. Pflanzenerähr., Düngund. A 15, 326.
- (12) KERR, H. W. 1928. The nature of the Base Exchange and Soil Acidity. J. Am. Soc. Agron. 20, 309.
- (13) ——— 1928. The identification and composition of the soil Aluminosilicate Active in Base Exchange and Soil Acidity. Soil Sci. 26, 385.
- (14) VANSELOW, A. P. 1932. Equilibria of the Base-exchange Reaction of Bentonites, Permutites, Soil colloids and Zeolites. Soil Sci. 33, 95.
- (15) GAPON, E. N. 1933. Theory of Exchange Adsorption in Soils. J. Gen. Chem. (U. R. S. S.), 3 (2), 144.
- (16) JENNY, H. 1936. Simple Kinetic Theory of Ionic Exchange, I: Ions of equal valency. J. Phys. Chem. 40, 501.
- (17) DAVIS, L. E. 1945. Theories of Base exchange Equilibriums. Soil Sci. 59, 379.
- (18) ——— 1945. Simple Kinetic Theory of Ionic Exchange for Ions of Unequal Charge. J. Phys. Chem. 49, 473.
- (19) MARSHALL, C. E. y GUPTA, R. S. 1933. Base exchange equilibria in clays. Jour. Soc. Chem. Ind. 52, 433.
- (20) SCHACHTSCHABEL, P. 1940. Research on the sorption of clay minerals and organic soil colloids and the estimation of the fraction of these colloids in the sorption in sols. Kolloid Beihefte. 51, 199.

- (21) GUTIÉRREZ RÍOS, E. y CANO RUIZ, J. 1953. Comunicación privada.
- (22) HOFMANN, U. y BILKE, W. 1936. Über die innerkristalline Quellung und das Basenaustauschvermögen des Montmorillonits. *Koll. Z.* 77, 239.
- (23) NAGELSCHMIDT, G. 1936. On the lattice shrinkage and structure of montmorillonite. *Z. Krist.* 93, 481.
- (24) BRADLEY, W. F.; GRIMM, R. E. y CLARK, W. L. 1937. A study of the behavior of montmorillonite upon wetting. *Z. Krist.* 97, 216.
- (25) HOFMANN, U. y HAUSDORF, A. 1942. *Z. Kristall. Mineral. Petrog. Abt.* (Referencia de *Die Chemie*.)
- (26) FORSLIND, E. 1948. Citado por Mc Ewan en «X ray identification and crystal structure of clay minerals». Cap. IV. Editor G. W. Brindley, 1951.
- (27) LE CHATELIER, H. 1887. De l'action de la chaleur sur les argiles. *Soc. Franc. Mineralogie Bull.* 10, 204.
- (28) NORTON, F. H. 1939. Critical study of the differential thermal method for the identification of the clay minerals. *Am. Ceramic. Soc. Jour.* 22, 54.
- (29) GRIMM, R. E. y ROWLAND, R. A. 1942. Differential thermal analyses of clay minerals and other hydrous minerals. *Am. Mineralogist.* 127, pt. 1, 746 y pt. 2, 801.
- (30) ——— 1944. Differential thermal analysis of clays and shales, a control and prospecting method. *Am. Ceramic. Soc. Jour.* 27, 65.
- (31) PAGE, J. B. 1943. Differential thermal analysis of montmorillonite. *Soil Sci.* 56, 273.
- (32) KERR, P. E.; KULP, J. L. y HAMILTON, P. K. 1949. Differential thermal analysis of reference clay minerals specimens. *Amer. Petroleum Inst. Project. 49. Clays Minerals Stand. Preliminar report n.º 3.* Columbia University, New York.
- (33) ALEIXANDRE, V. 1949. Análisis térmico diferencial de algunas arcillas y caolines españoles. *An. de Edaf. y Fisiol. Veg.* VIII, 83.
- (34) NUTTING, P. G. 1943. Some standard thermal dehydration curves. *U. S. Geol. Surv. Paper.* 197, E.
- (35) DUNSTALL, M. J. 1938. Science diploma Paper Imp. Coll. Sci. London.
- (36) KELLEY, W. P.; JENNY, H. y BROWN, S. M. 1935. Hidratation of minerals and soil colloids in relation to crystal structure. *Trans. Third. Int. Cong. Soil Sci.* 3, 84.
- (37) KELLEY, W. P. y BROWN, S. M. 1936. Hidratation of minerals and soil colloids in relation to crystal structure. *Soil Sci.* 41, 259.
- (38) GONZÁLEZ GARCÍA, F. 1949. Influencia del tratamiento térmico sobre la capacidad de hidratación de la montmorillonita. *An. de Fis. y Quim. (I): XLV B,* 1.183.
- (39) ——— 1950. Influencia del tratamiento térmico sobre la capacidad de hidratación de la montmorillonita (II). *An. de Fis. y Quim. XLVI B,* 89.
- (40) ——— 1951. Influencia del tratamiento térmico sobre la capacidad de hidratación de la montmorillonita (III). *An. de Fis. y Quim. XLVII B,* 357.

- (41) GUTIÉRREZ RÍOS, E. y MARTÍN VIVALDI, J. L. 1949. Silicatos de estructura laminar con cationes de cambio. I: Hidratación. An. de Fis. y Quim. XLV B, 291.
- (42) MERING, J. 1946. On the hydration of montmorillonite. Trans. Far. Soc. 42 B, 205.
- (43) GREENE-KELLY, R. 1951. Irreversible dehydration in montmorillonite. Clay minerals Bull. April 1951, pág. 221.
- (44) GONZÁLEZ GARCÍA, F. 1950. Acerca de la determinación del agua reticular en los silicatos del grupo de la montmorillonita. An. de Fis. y Quim. XLVI B, 151.
- (45) BRADLEY, J. 1945. Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids. J. Am. Chem. Soc. 67, 975.
- (46) Mc EWAN, D. M. C. 1948. Complexes of clays with organic compounds. I: complex formation between montmorillonite and halloysite and certain organic liquids. Trans. Far. Soc. 44, 349.
- (47) MACKENZIE, R. C. 1948. Complexes of clays with organic compounds. Trans. Far. Soc. 306, 368.
- (48) JORDAN, L. 1949. Citado por Mc Ewan en «X ray identification and crystal structure of clay minerals», cap. IV; editor G. W. Brindley, 1951.
- (49) Mc EWAN, D. M. C. 1944. Identification of the montmorillonite group of minerals by X-rays. Nature, 154, 577.
- (50) ——— 1946. The identification and estimation of the montmorillonite group of minerals with special reference to soil clays Jour. Soc. Chem. Ind. 65, 298.
- (51) WALKER, G. F. 1949. Distinction of vermiculite, chlorite and montmorillonite in clays. Nature, 164, 577.
- (52) DYAL, R. S. y HENDRICKS, S. B. 1950. Total surface of clays in polar liquids as a characteristic index. Soil Sci. 69, 421.
- (53) LÓPEZ GONZÁLEZ, J. D. y DEITZ, V. R. 1952. Surface changes in an original and activated bentonite. Jour. of Res. of the Nat. Bur. Stand. 48, 325.
- (54) HENDRICKS, S. B. y DYAL, R. S. 1950. Surface measurement for ethylene glycol retention of clays and its application to potassium fixation. Fourth. Int. Cong. Soil Sci. 2, 71.
- (55) GONZÁLEZ GARCÍA, F. y MARTÍN VIVALDI, J. L. 1949. Caracterización y propiedades de una bentonita de Almería. An. de Edaf. y Fisiol. Veg. VIII, 567.
- (56) MARTÍN VIVALDI, J. L. y GONZÁLEZ GARCÍA, F. 1951. Caracterización y propiedades de una bentonita de Almería (II). An. de Edaf. y Fisiol. Veg. X, 561.
- (57) GUTIÉRREZ RÍOS, E. y HERNANDO, L. 1947. Yacimientos de bentonita en Marruecos español. An. de Edaf. y Fisiol. Veg. VI, 50.
- (58) ——— 1948. Yacimientos de bentonita en Marruecos español (II). An. de Edaf. y Fisiol. Veg. VII, 623.

- (59) — y LÓPEZ GONZÁLEZ, J. D. 1952. Acción de los ácidos fuertes sobre los silicatos de la serie isomorfa montmorillonita beidellita (I). An. de Edaf. y Fisiol. Veg. XI, 225.
- (60) — y GONZÁLEZ GARCÍA, F. 1949. Génesis de la montmorillonita de Marruecos español. An. de Edaf. y Fisiol. Veg. VIII, 537.
- (61) JAKOB, J. 1952. Chemische analyse Gesteine und silikatischen Mineralien. 1952. Basel.
- (62) GONZÁLEZ GARCÍA, F. 1949. Influencia del pH en la capacidad de cambio de cationes de montmorillonita y caolinita. An. de Fis. y Quím. XIV B, 1.067.
- (63) BRUNAUER, S.; EMMET, P. H. y TELLER, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60, 309.
- (64) BROWN, G. No publicado. Citado por Mc Ewan en «X-ray identification and crystal structure of clay minerals»; editor G. W. Brindley, 1951.